

5. FOLGE, 1932, BAND 14, HEFT 6

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 406. Band

Kuratorium:

W. Gerlach	F. Paschen	M. Planck
R. Pohl	A. Sommerfeld	M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 69 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1932 erscheinen die Bände 12, 13, 14 u. 15 mit je 8 Hefen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.— zuzüglich RM. 1.20 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und RM. 2.— für das Ausland. In Ausnahmefällen Ergänzungshefte gegen besondere Berechnung. Redaktionsschluß am 30. August 1932.

Inhalt

	Seite
Ernst Fredlund-Stockholm, Untersuchungen über das Knudsenmanometer. (Mit 13 Figuren)	617
B. Claus-Halle a. S., Sperrschichtuntersuchungen an Carborundkristallen. (Mit 9 Figuren)	644
A. Kneschke-Dresden, Über die Bewegung von Wirbeln in einem einseitig begrenzten Kanal. (Mit 10 Figuren)	655
Jürgen v. Harlem-Königsberg i. Pr., Über drehende Hysteresen. (Mit 11 Figuren)	667
Georg Franke-Gießen, Zur Diffusion von Alkoholen. (Mit 6 Figuren)	675
Erich Hahnkamm-Göttingen, Die Beruhigung störend schwingender Wellenlager bei konstanter Erregerfrequenz. (Mit 10 Figuren)	683
Börje Svensson-Stockholm, Magnetische Suszeptibilität und elektrischer Widerstand der Mischkristallreihen Pd-Ag und Pd-Cu. (Mit 7 Figuren)	690
Otto Deutschbein-Marburg, Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore. I. (Mit 3 Figuren)	712

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrucke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der Korrekturen an den Verlag auf dem besonderen Bestellzettel, welcher den Korrekturen beiliegt, vermerkt werden.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mittheilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

elise

17

44

55

67

75

83

99

12

e-

at

n.

in

ru

n,

it

es

n

ie

l-

st

t.

t-

t.

p-

ot

n

a.

el

r-

I
Knud
samm
zu ein
länge
Platte
etwas
setzun
Theor
ganz
müsse

I
hinzu
nicht
Unkla
ausge
stand
dieser
groß
sonder
gender
im Mi
den V
Druck
können
gaskin
zeichn
also
daß d
lassen
einfach
obener

1)

2)

Ann

Untersuchungen über das Knudsenmanometer

Von Ernst Fredlund

(Mit 13 Figuren)

In einer früheren Arbeit wurde nachgewiesen¹⁾, daß bei dem Knudsenmanometer bei geeigneter Konstruktion ein gerader Zusammenhang zwischen Manometerausschlag und Gasdruck bis zu einem so hohen Druck besteht, daß die freie mittlere Weglänge der Gasmoleküle nur etwa 10—12 mal größer als der Plattenabstand ist. Dadurch ist gewissermaßen, wie unten etwas näher erläutert werden soll, die Richtigkeit der Voraussetzung bewiesen, die Smoluchowski²⁾ als Grund für die Theorie des Knudsenmanometers angibt: die Dimensionen des ganzen Gefäßes, in welchem die Manometerplatten sich befinden, müssen klein im Verhältnis zur freien mittleren Weglänge sein.

In diesem Zusammenhang kann es berechtigt sein darauf hinzuweisen, daß die Forderung Smoluchowskis vielleicht nicht ganz adäquat formuliert ist. Z. B. kann eine gewisse Unklarheit entstehen, wenn das Gefäß von zwei parallelen, ausgedehnten, planen Wänden mit kleinem, gegenseitigem Abstand begrenzt ist. Die Bedingung Smoluchowskis kann diesenfalls nicht bedeuten, daß die freie mittlere Weglänge groß sein muß auch im Verhältnis zur Ausdehnung der Platten, sondern man hat sich die Sache hier wie anderenfalls in folgender Weise vorzustellen: die Wegstrecke, die die Gasmoleküle im Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen mit den Wänden des Gefäßes zurücklegen, bei einem so kleinen Druck, daß die Zusammenstöße im Gase vernachlässigt werden können, wird die Größe, welche wir mit der gewöhnlichen, gaskinetischen mittleren Weglänge zu vergleichen haben. Bezeichnen wir die erstere mit S und die letztere mit λ , muß also λ groß im Verhältnis zu S sein. Unter Voraussetzung, daß das Kosinusetz für die Moleküle, die eine Fläche verlassen, gültig ist, kann die Größe S für Gefäße geometrisch einfacher Form berechnet werden. So ergibt sich z. B. für den oben erwähnten Fall (zwei parallele, ausgedehnte Platten) $S =$

1) E. Fredlund, Ann. d. Phys. [5] **13**, S. 802. 1932.

2) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **34**, S. 182. 1911.

der doppelte Plattenabstand; für einen ausgedehnten zirkularen Zylinder mit dem Halbmesser R wird $S = 2R$ usw.

Wenn wir von der in diesem Zusammenhang unwesentlichen Komplikation absehen, die die Existenz eines Akkommodationskoeffizienten mit sich bringt, wird die Bedeutung der Voraussetzung Smoluchowskis für die Gültigkeitsgrenze der Knudsen'schen Formel auf eine schöne Weise durch die Meßergebnisse erläutert, die mit den nachstehenden drei Konstruktionstypen des Knudsenmanometers erreicht sind.

1. Riegger¹⁾ (Fig. 1). Ein ringförmiges Heizband A aus Platin ist dicht über einem leichtbeweglichen Schaufelrad B

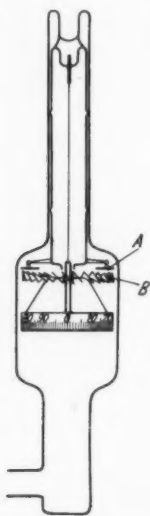


Fig. 1. Manometer
nach Riegger

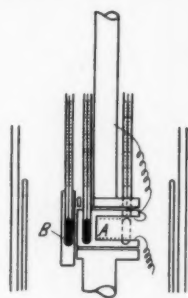


Fig. 2. Manometer
nach Knudsen

aus Aluminium angebracht. Der Mittelabstand zwischen Heizband und Schaufelrad („der Plattenabstand“) ist etwa 4 mm (Minimalabstand etwa 1 mm, Maximalabstand etwa 6 mm). Der Durchmesser des Manometergefäßes ist etwa 53 mm (die Maße sind sehr approximativ). Der Eichungskurve gemäß scheint für Luft Geradlinigkeit bis zu höchstens $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg zu

1) H. Riegger, *Ztschr. f. techn. Phys.* 1. S. 16. 1920.

bestehen. Die freie mittlere Weglänge ist dann 160 cm (vorausgesetzt, daß keine Dämpfe vorhanden sind). Für die Gültigkeit der Knudsen'schen Formel wird also verlangt, daß die Gefäßdimensionen klein im Verhältnis zur freien Weglänge sind: Strömungsgleichgewicht muß im ganzen Manometergefäß bestehen. Das Verhältnis zwischen der freien mittleren Weglänge und dem Plattenabstand, wenn der gerade Verlauf aufhört, ist der Größenordnung nach etwa 400.

2. Knudsen¹⁾ (Fig. 2). Ein zirkularer Kupferzylinder *A* (Durchmesser 1,63 cm) mit Heizspirale ist von einem Hohlzylinder (ebenfalls aus Kupfer), der als Schutzring dient, umgeben. Eine leichtbewegliche Kupferplatte *B* ist parallel mit der Endfläche des Zylinders *A* aufgehängt. Das ganze System ist in einer Luftpumpglocke (mit dem inneren Durchmesser etwa 6 cm) eingeschlossen. Nach den Angaben auf S. 830 und 834 werden aus der Tabelle auf S. 835 die folgenden Werte an Gasdruck, Plattenabstand ($= l$) und mittlerer Weglänge ($= \lambda$) für die Gültigkeitsgrenze der Knudsen'schen Formel berechnet:

Tabelle 1

Gas	Gasdruck in dyn/cm ²	l in cm	λ in cm	λ/l
H ₂	3,7	0,075	3,5	47
Luft	3,0	0,071	2,5	35
CO ₂	2,0	0,066	2,3	35

λ berechnet nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 120, 1923

Hier gilt, zufolge der Schutzringkonstruktion, die Knudsen'sche Formel auch wenn Strömungsgleichgewicht nur angenähert im äußeren Manometergefäß besteht, aber die Abweichung von der Formel setzt schon bei einem so großen λ/l -Wert als etwa 40 ein (der hohe Wert von λ/l für H₂ ist bemerkenswert).

3. Fredlund²⁾ (Fig. 3). Zwischen zwei Kupferwänden *A* befindet sich ein leichtbewegliches Aluminiumblatt *B*. Das Manometergefäß ist mit dem Raum zwischen den Platten

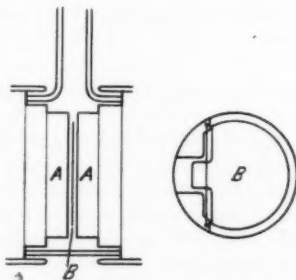


Fig. 3. Manometer nach Verf.

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 32. S. 830. 1910.

2) E. Fredlund, a. a. O., S. 805.

identisch: Die Knudsensche Formel gilt, wenn der Abstand l zwischen dem Blatt und der Wand klein im Verhältnis zur freien Weglänge λ ist, und die Grenze für die Gültigkeit der Formel Knudsen ist davon bestimmt, daß λ/l etwa 10–12 sein soll.

Von Interesse in diesem Zusammenhang ist auch, daß Holm¹⁾, gestützt auf gewisse von Knudsen selbst erhaltene Versuchsziffern, gezeigt hat, daß bei dem Manometer Knudsen der Plattenabstand keine Rolle spielt betreffs der Grenze der Verwendbarkeit des Manometers, daß aber hierbei wahrscheinlich die Dimensionen des äußeren Gefäßes maßgebend sind.

Übersicht

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war die früher gefundene Gültigkeitsgrenze der Knudsenschen Formel mit einer verbesserten Manometerkonstruktion eingehender zu prüfen und den Einfluß des Akkommodationskoeffizienten etwas näher zu untersuchen. Letzteres ist von gewisser Wichtigkeit, weil ja eine mit der Gasart variierende Empfindlichkeit z. B. bei Dampfdruckbestimmungen bedeutende Fehler mit sich bringen kann, speziell wenn das Manometer mit einem leichten Gas empirisch geeicht wird.

Durch Versuche mit variierendem Plattenabstand wurde im großen der vorher erhaltene Zusammenhang zwischen der mittleren Weglänge und dem Plattenabstand bestätigt. Der kleinste für Proportionalität erlaubte Wert von λ/l wurde in dem am nächsten entsprechenden Versuch (im folgenden mit C bezeichnet) gleich etwa 13 erhalten. Dadurch daß sämtliche Flächen gleich an Material und Flächenbehandlung gemacht werden (gemeinsamer Akkommodationskoeffizient), fällt die Abhängigkeit von der Gasart weg und die einfache Knudsensche Formel gilt.²⁾ Dafür wird nur verlangt, daß die Ausdehnung der Platten und des Blattes im Verhältnis zu ihrem gegenseitigen Abstand groß gemacht wird. Ist diese Forderung nicht erfüllt, tritt, auch wenn sämtliche Akkommodationskoeffizienten gleich sind, eine Abweichung von der Knudsenschen Formel auf. Durch eine ähnliche Rechnung wie die, die Knudsen³⁾ bei der Behandlung des Wärmeaustausches zwischen zwei Zylinderflächen gebraucht, läßt sich für eine kreisförmige Platte (Radius = r) in der Mitte zwischen zwei ausgedehnten Platten (Abstand = l) diese Ab-

1) E. A. Holm, *Ark. f. Mat., Astr. o. Fys.* **20A**. S. 69. 1927.

2) Vgl. M. v. Smoluchowski, *Ann. d. Phys.* **35**. S. 1000. 1911.

3) M. Knudsen, *Ann. d. Phys.* **34**. S. 610. 1910.

weichung als eine (graphische) Funktion von $l/2r$ und dem Akkommodationskoeffizienten a feststellen. Man besitzt dadurch die Möglichkeit r und l im voraus so zu wählen, daß die obenerwähnte Abweichung unter eine gewisse gewünschte Grenze gebracht werden kann.

Das Manometer (Fig. 4)

wurde nach demselben Prinzip wie das oben unter drittens angegebene konstruiert. Es war bei der Konstruktion jedoch notwendig, noch die folgenden Gesichtspunkte zu beachten:

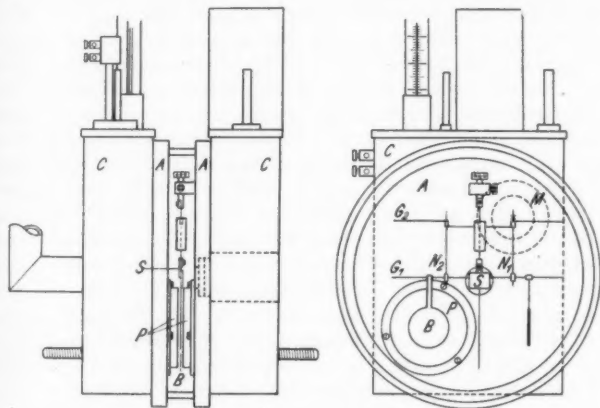


Fig. 4. Das neue Manometer

1. Das Blatt mußte durch eine Kompensationseinrichtung zu seiner Ausgangslage mitten zwischen den Platten zurückgeführt werden können.

2. Der Abstand der Platten und ihre Oberflächenbeschaffenheit mußten variiert werden können.

Zwei kreisförmige Kupferplatten A (Durchmesser 100 mm, Dicke 6 mm) dienten als je eine Wand in zwei Thermostaten C (mit Thermometer und elektrischer Heizspirale versehen; Rührung durch Preßluft), und wurden mit einem Glasring zusammengekittet und auf den Abstand 10 mm voneinander gehalten. Der von den Kupferplatten und dem Glasring abgegrenzte Raum war das Manometergefäß. Ein Ansatz an der einen Platte trug in einem dünnen Band aus Phosphorbronze das bewegliche System, mit Ablesungsspiegel S , das Blatt B und zwei kleine, magnetisierte

und gealterte Stahlnadeln N_1 und N_2 . Eine Marke auf N_1 (\times etwa bei dem Pole) befand sich mitten an der gemeinsamen Achse zweier an der Außenseite der Kupferplatten angebrachter Magnetspulen M (mittlerer Durchmesser etwa 25 mm). Mit einem elektrischen Strom durch diese (in Reihe geschalteten) Spulen konnte der Einfluß einer an dem Blatt wirkenden Kraft kompensiert werden. Der „Ausschlag“ des Manometers ist dem kompensierenden Strom proportional. Das bewegliche System bestand ursprünglich nur aus dem Blatt B , dem Querbalken G_1 und der Nadel N_1 und hatte also eine wesentlich einfachere Form als die, die Fig. 4 angibt. Um den Einfluß mechanischer (zum Teil periodischer) Störungen zu eliminieren, für welche das System in diesem Zustand sich als äußerst empfindlich erwies, war es notwendig, dem Systeme eine symmetrische Massenverteilung zu geben und den Schwerpunkt so nahe dem Aufhängepunkt als möglich (hinsichtlich der auf das Blatt und die Nadel wirkenden Kräfte) zu verlegen. Eine passende Lage des Schwerpunktes wurde durch Verschiebung des Querbalkens G_2 ausprobiert, dessen Abstand von G_1 variabel war. Es erwies sich auf diese Weise als möglich, die Schwingungswerte der Störungen von etwa 25 mm bis zu einigen Zehnteln Millimetern bei einem Skalenabstand von etwa 4 m zu verkleinern. Gerade vor dem Blatt waren die beiden Kupferplatten mit je einer kleineren, kreisförmigen Platte P versehen, die mit Schrauben und Lötung an den großen Platten befestigt waren. Die Variation des Plattenabstandes geschah durch Veränderung der Dicke dieser kleineren Platten. Objektive Spiegelablesung wurde benutzt. Um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu verkleinern, wurden die Thermostaten mit Watte isoliert. Sämtliche Teile waren metallisch verbunden.

Das Drehungsmoment des Aufhänge drahtes wurde aus Schwingungsversuchen erhalten. Ferner wurde das von dem Kompensationsstrom 1 mA bewirkte Drehungsmoment und die Fläche und der Hebelarm des Blattes bestimmt. Aus diesen Bestimmungen wurde mit Hilfe der Knudsen'schen Formel [vgl. Formel (14b) in dem folgenden] die Empfindlichkeit (Manometer-„Ausschlag“/Gasdruck) des Instrumentes berechnet. Für die Temperaturdifferenz 20° (20 bzw. 0°C) und den Gasdruck 10^{-3} mm Hg wurde ein Kompensationsstrom von etwa 2,5 mA erhalten. Bei der Strommessung wurde ein Normalmillivoltmeter von Hartmann & Braun verwendet (1 Skt. = etwa $4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg; in günstigen Fällen konnten die Zwanzigstel geschätzt werden).

Die
des Ve
eichte
und de
Ausfrie
D
vakuu
auf 20
schorn
leichte
Die V
Mit d
zwich
wurde
suchs
hinein
Strom,
Versu
gelesen
naturd
phisch
hervor
ist in
Druck
Wert
Druck
mit d
daß d

C
an die
typisc
der u
aufhö
druck
bezeic
daß
werts
damit
Grenz
sinke

Apparatur und Methodik

Das Manometer wurde über eine Dampffalle (die Länge des Verbindungsrohrs etwa 1,5 m) mit einem sorgfältig geeichten McLeod'schen Manometer, einem Gaspipettensystem und den Pumpen verbunden. Bei sämtlichen Versuchen wurde Ausfrierung mit flüssiger Luft verwendet.

Das Vakuumsystem wurde entgast und bis zu Klebevakuu evakuiert. Die Temperatur der Thermostaten wurde auf 20 bzw. 0°C eingestellt (mit schmelzendem Eis; der schornsteinähnliche Überbau auf dem einen Thermostat erleichterte die Aufschüttung von Eis während des Versuches). Die Vakuumleitung führte durch den warmen Thermostat. Mit dem Kompensationsstrom wurde das Blatt mitten zwischen der warmen und der kalten Platte eingestellt und wurde nachher in dieser Lage während der ganzen Versuchsreihe gehalten. Mit der Pipette wurde eine Gasmenge hineingelassen und nach 3 Min. wurden der kompensierende Strom, die Thermometer und das McLeod abgelesen. Jede Versuchsreihe umfaßte etwa 15 Drucksteigerungen. Die abgelesenen Ströme wurden korrigiert, um für eine Temperaturdifferenz von 20° zu gelten. Die Drucke wurden graphisch ausgeglichen und für die von der Quecksilberfalle hervorgerufene Druckdifferenz korrigiert. Diese Druckdifferenz ist in Versuch C fast ohne Bedeutung, wächst aber mit dem Druck und erreicht z. B. bei Wasserstoff bei 10^{-2} mm Hg den Wert etwa 4 Proz. Die Werte von Kompensationsstrom und Druck wurden in ein Diagramm eingezeichnet. Ein Vergleich mit den Messungen mit dem älteren Manometer zeigte, daß daß die Meßfehler erheblich vermindert waren.

Meßergebnisse

Obgleich mehr Versuche ausgeführt wurden, wollen wir an dieser Stelle hauptsächlich drei beschreiben, die als speziell typisch betrachtet werden können. Der Punkt an den Kurven, der uns besonders interessiert, ist der, wo der gerade Verlauf aufhört. Die diesem Punkt entsprechenden Werte von Gasdruck und freier mittlerer Weglänge werden mit p_k bzw. λ_k bezeichnet. Hier muß inzwischen darauf hingewiesen werden, daß eine gewisse Unschärfe bei der Definition des Grenzwerts für $\frac{\lambda}{l} \left(= \frac{\lambda_k}{l} \right)$ immer bestehen muß, selbstverständlich damit zusammenhängend, daß die Knudsen'sche Formel den Grenzwert angibt, gegen welchen die Kraft an dem Blatte bei sinkendem Gasdruck konvergiert. Der Grenzwert ist sozusagen

davon bestimmt, daß bei dem entsprechenden Druckwert die Abweichung zwischen der wirklichen Kraft an dem Blatte und der, welche die Knudsen'sche Formel verlangt, von derselben Größenordnung wie die zufälligen Versuchsfehler ist.

Die Empfindlichkeit ist teils in Milliampere Kompensationsstrom bei dem Gasdruck 10^{-3} mm Hg, teils in Bruchteilen des berechneten Wertes, angegeben. Der Abstand von der Platte bis zum Blatt ist wie früher mit l bezeichnet.

Versuch A

Plattenabstand = 2,00 mm.

Blattdicke = 0,10 mm.

$l = 0,95$ mm.

Berechnete Empfindlichkeit = $2,464 \text{ mA}/10^{-3} \text{ mm Hg}$.

Sämtliche Oberflächen aus halbpoliertem Kupfer.

Tabelle 2

Gas	p_k in mm Hg	λ_k/l	Empfindlichkeit in mA/10 mm Hg	Empfindlichkeit in %
H ₂	$57,5 \cdot 10^{-4}$	16,2	2,394	97,2
H ₂ + N ₂	35	14,7	2,408	97,7
H ₂ + O ₂	29	18,4	2,406	97,6
N ₂	32,5	15,3	2,438	98,9
Luft	32,5	15,5	2,426	98,5
N ₂ + O ₂	30,5	16,8	2,426	98,5
O ₂	36,5	14,7	2,442	99,1

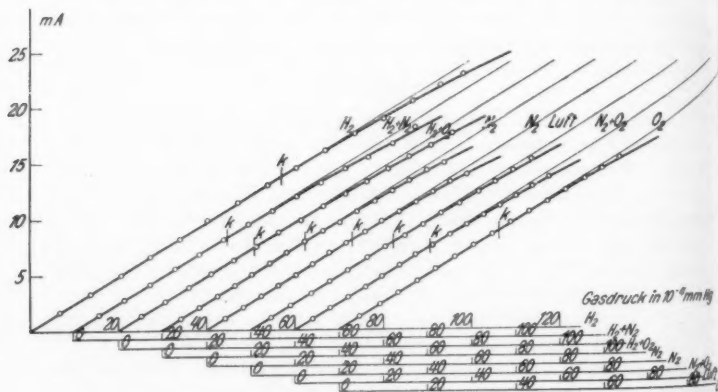


Fig. 5. Manometerkurven (Versuch A)

Für λ_k/l ist der Mittelwert 15,9. Die in Versuch A aufgenommenen Kurven sind in Fig. 5 wiedergegeben. λ ist nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 120, 1923, berechnet.

Versuch B

Plattenabstand = 2,00 mm.

Blattdicke = 0,30 mm.

$l = 0,85$ mm.

Berechnete Empfindlichkeit = $2,610 \text{ mA}/10^{-3} \text{ mm Hg}$.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Platten ist die gleiche wie in Versuch A; das Blatt aus Aluminiumblech, mit feiner Schmirgelleinwand geputzt.

Tabelle 3

Gas	P_k in mm Hg	λ_k/l	Empfindlichkeit in mA/10 mm Hg	Empfindlichkeit in ‰
H ₂	$57 \cdot 10^{-4}$	18,2	2,440	93,5
H ₂ + N ₂	33	17,5	2,484	95,2
H ₂ + O ₂	32	18,6	2,464	94,4
N ₂	32,5	17,0	2,480	95,0
Luft	32	17,5	2,524	96,7
N ₂ + O ₂	32,5	17,5	2,520	96,6
O ₂	36	16,7	2,452	94,0

Für λ_k/l ist der Mittelwert 17,6. Kurven in Fig. 6.

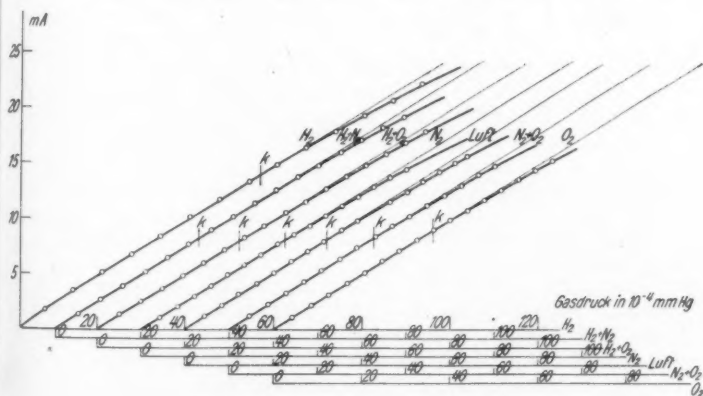


Fig. 6. Manometerkurven (Versuch B)

Versuch C

Plattenabstand = 10,0 mm.

Blattdicke = 0,30 mm.

 $l = 4,85$ mm.Berechnete Empfindlichkeit = $2,533 \text{ mA}/10^{-3} \text{ mm Hg}$.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Wände ist die gleiche wie in A und B; das Blatt aus Aluminiumblech, bis zur Spiegelung poliert.

Tabelle 4

Gas	p_k in mm Hg	λ_k/l	Empfindlichkeit in mA/10 mm Hg	Empfindlichkeit in %
H ₂	$13 \cdot 10^{-4}$	13,9	1,854	73,2
N ₂	7,3	13,3	2,432	96,0
Luft	7,5	13,1	2,432	96,0
O ₂	8	13,1	2,438	96,3
Ar	8	12,9	2,492	98,4

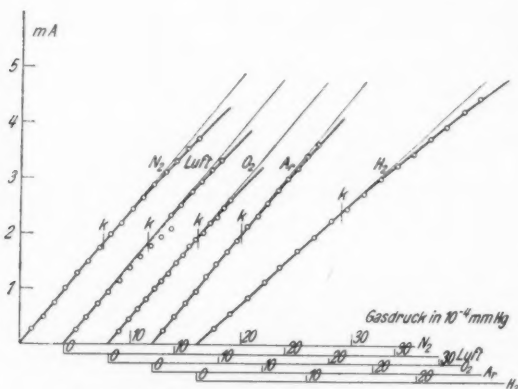


Fig. 7. Manometerkurven (Versuch C)

λ_k/l ist der Mittelwert = 13,3. Die Kurven sind in Fig. 7 wiedergegeben.

Ich habe es nicht für notwendig gehalten, Messungen für den Fall auszuführen, wo der Plattenabstand verschwindend klein im Verhältnis zum Durchmesser des Blattes ist und wo das Material und die Flächenbehandlung des Blattes und der Platten die gleiche ist, weil ja in diesem Fall sowohl Theorie als frühere Versuche die Knudsen'sche Formel bestätigen.

Schließlich möchte ein Versuch D bei dem Plattenabstand 0,81 mm (Blattdicke 0,30 mm, $l = 0,255$ mm) kurz erwähnt werden, der auch eine mit dem Molekulargewicht des Gases steigende Empfindlichkeit aufweist, und bei welchem es gezeigt wurde, daß für Wasserstoff Linearität bis zu 1,4 mm Hg bestand. Der entsprechende λ_k/l -Wert ist etwa 25.

Wenn wir diese Versuchsergebnisse zusammenstellen, ergibt sich folgendes (abgesehen von der Beschaffenheit der Flächen, also abgesehen von der variierenden Empfindlichkeit):

1. In Versuch C ist der Plattenabstand mit dem Abstand der Wände des Manometergefäßes identisch. λ_k/l ist etwa 13. Bis zu dem entsprechenden Druckwert muß also Strömungsgleichgewicht in dem ganzen Manometergefäß bestehen.

2. In Versuch A ist der Plattenabstand $1/5$ des Wändeabstandes des Gefäßes. Dadurch, daß der Durchmesser der Platten etwa das Doppelte des Durchmessers des Blattes ist, erhielt man eine Anordnung, die ihrer Wirkung nach an die Knudsen'sche Schutzringkonstruktion erinnert. λ_k/l ist etwa 16. Bei dem entsprechenden Druckwert p_k besteht in dem Manometergefäß außerhalb der Platten nur ein angenähertes Strömungsgleichgewicht, aber der „Schutzring“ macht die Gültigkeit der Knudsen'schen Formel möglich. Doch muß λ_k/l kleiner als oben in 1. herausfallen.

3. In Versuch B sind die Verhältnisse die gleichen wie in Versuch A. Der einzige Unterschied ist der, daß die Dicke des Blattes vergrößert ist, wodurch l verkleinert wird. Im ganzen wurden dieselben p_k -Werte wie in A erhalten. λ_k/l ist etwa 18.

4. In Versuch D ist der Plattenabstand etwa $1/12$ des Wändeabstands. Gleichartige Verhältnisse wie in 2, aber λ_k/l wird noch größer und $= 25$.

Die Knudsen'sche Voraussetzung, daß der Plattenabstand klein sein muß im Verhältnis zur freien mittleren Weglänge, ist also eine notwendige aber gar keine hinreichende Voraussetzung für die Gültigkeit der Knudsen'schen Formel. Für die Gültigkeitsgrenze der Formel sind fast mehr die Dimensionen des äußeren Gefäßes maßgebend. Die Auffassung Smoluchowskis muß als experimentell bewiesen betrachtet werden.

Der Einfluß des Akkommodationskoeffizienten

Wir gehen dazu über, den Einfluß der Akkommodationskoeffizienten (A.-K.) etwas näher zu studieren. Wir wollen

dazu ausschließlich den Fall behandeln, wo mitten zwischen zwei ausgedehnten Platten ein bewegliches, kreisrundes Blatt aufgehängt ist. Wie es in der Einleitung hervorgehoben wurde, gilt wenn die Ausdehnung des Blattes groß im Verhältnis zu dem Abstand zwischen den Platten und dem Blatt ist und wenn der A.-K. gemeinsam ist, die einfache Knudsensche Formel. Ist dagegen der A.-K. für die vier verschiedenen Flächen der Reihe nach a_1 , a_2 , a_2 und a_1 so tritt in der Knudsenschen Formel ein Faktor k auf (vgl. E. Fredlund, a. a. O.)

$$k = \frac{a_1 (2 - a_2)}{(a_1 + a_2 - a_1 a_2)}.$$

Versucht man Messungen mit variierendem Plattenabstand auszuführen, wird es schwierig die Forderung zu erhalten, daß die Ausdehnung des Blattes im Verhältnis zu seinem Abstand von den Platten groß sein muß. Ist diese Forderung nicht erfüllt, gilt die Knudsensche Formel nur in dem Fall, wo sämtliche Flächen den A.-K. 1 besitzen. Aber der A.-K. ist immer kleiner als 1, und deshalb wird die Kraft an dem Blatt zu klein ausfallen. Passende Werte an a_1 und a_2 können ja k ($= k'$) größer als 1 machen, aber bei nicht ausgedehntem Blatt muß der wirkliche k -Wert kleiner als k' (kann aber selbstverständlich > 1 sein). Die Seite des Blattes, die der warmen Wand gegenüber steht, wird nämlich nebst den Molekülen, die zwischen dem Blatt und der Wand hin und her gehen, auch z. B. von Molekülen getroffen, die, ehe sie mit der warmen Wand kollidierte, gegen die kalte Wand gestoßen haben. In derselben Weise wird die andere Oberfläche des Blattes auch von Molekülen getroffen, die früher in Kollision mit der warmen Wand gewesen sind. Beide diese Faktoren wirken dazu mit, daß die am Blatte wirkende Kraft verkleinert wird.

Für die Berechnung von der Kraft am Blatt folgen wir, wie früher angemerkt ist, dem von Knudsen verwendeten nicht ganz strengen Weg.

Wir bezeichnen die vier Flächen im Manometer der Reihe nach mit 1—4 und berechnen:

a) Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül, das die Fläche 2 verläßt (vgl. Fig. 8) 1. nach Kollision mit der Fläche 1 wieder 2 trifft, 2. nach Kollision erst mit 1, dann mit 4 die Fläche 3 trifft, 3. nach Kollision erst mit 1, dann mit 4 und dann mit 1 die Fläche 2 trifft usw. Das Kosinusetz wird der Berechnung zugrunde gelegt.

b) Die „Temperatur“ dieser verschiedenen Molekülgattungen. Es wird angenommen, daß die Beziehung

$$(1) \quad \Theta_1 - \Theta_2 = a(\Theta_1 - T_2)$$

(wo Θ_1 und Θ_2 die Temperatur der einfallenden bzw. der ausgehenden Moleküle, T_2 die Temperatur der Fläche und a den A.-K. bezeichnet), die nach der Theorie des A.-K. der Wärmeaustausch zwischen einer Wand und den mit dieser kolli-

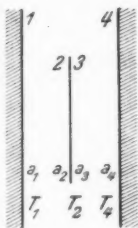


Fig. 8

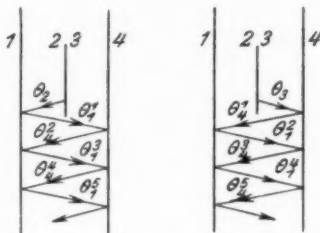


Fig. 9

dierenden Molekülen regelt, für jede der obenerwähnten Molekülkategorien gültig ist.

c) Die Bewegungsgröße, die jede von den verschiedenen Molekülgattungen auf das Blatt überträgt.

Wir nehmen an, daß die A.-K. sich in Übereinstimmung mit Fig. 8 verteilen, und daß $T_1 > T_2 > T_4$ (T_{Index} ist die wirkliche Temperatur der Fläche). Die Moleküle, die die Fläche 2 verlassen, haben eine der Temperatur Θ_2 entsprechende mittlere quadratische Geschwindigkeit. Nach Reflexion einmal gegen die Fläche 1 ist Θ_2 in $\Theta_1^{(1)}$ übergegangen, nach Reflexion auch gegen 4 in $\Theta_4^{(2)}$, nach Reflexion auch gegen 1 in $\Theta_1^{(3)}$ usw. (vgl. Fig. 9).

Reflexion gegen 1 gibt:

$$\Theta_1^{(1)} = a_1 T_1 + (1 - a_1) \Theta_2.$$

Reflexion gegen 1 und 4:

$$\Theta_4^{(2)} = a_1 T_4 + a_1 (1 - a_1) T_1 + (1 - a_1)^2 \Theta_2.$$

Im allgemeinen wird für die die Fläche 1 verlassenden Moleküle erhalten:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_1^{(2n+1)} = a_1 T_1 + a_1 (1 - a_1) T_4 + \dots \\ \quad + a_1 (1 - a_1)^{2n-1} T_4 + a_1 (1 - a_1)^{2n} T_1 \\ \quad + (1 - a_1)^{2n+1} \cdot \Theta_2, \\ \Theta_1^{(2n)} = a_1 T_1 + a_1 (1 - a_1) T_4 + \dots \\ \quad + a_1 (1 - a_1)^{2n-2} T_1 + a_1 (1 - a_1)^{2n-1} T_4 \\ \quad + (1 - a_1)^{2n} \cdot \Theta_3. \end{array} \right.$$

Für die Moleküle, die hin und her zwischen den Wänden gehen, gilt:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_1^0 = \frac{T_1 + (1 - a_1) T_4}{2 - a_1} \\ \Theta_4^0 = \frac{T_1 (1 - a_1) + T_4}{2 - a_1} \end{array} \right. \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} T_1 = \frac{\Theta_1^0 - (1 - a_1) \Theta_4^0}{a_1} \\ T_4 = \frac{\Theta_4^0 - (1 - a_1) \Theta_1^0}{a_1}. \end{array}$$

Werden die Reihen in (2) summiert, und die Werte an T_1 und T_4 aus (3) eingeführt, findet man:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_1^{(2n+1)} = \Theta_1^0 + (1 - a_1)^{2n+1} \cdot (\Theta_2 - \Theta_4^0) \\ \Theta_1^{(2n)} = \Theta_1^0 - (1 - a_1)^{2n} \cdot (\Theta_1^0 - \Theta_3). \end{array} \right.$$

Für die Moleküle, die die Wand 4 verlassen, hat man in (4) die unteren Indizes 1 und 2 mit 4 bzw. 3 (und umgekehrt) auszutauschen.

Wenn Moleküle mit der „Temperatur“ $\Theta_1^{(i)}$ ($i = 2n$ oder $= 2n + 1$) gegen die Fläche 2 einfallen, geht $\Theta_1^{(i)}$ für die reflektierten Moleküle in $\Theta_2^{(i)}$ über:

$$\Theta_2^{(i)} = a_2 T_2 + (1 - a_2) \cdot \Theta_1^{(i)}.$$

Die in die vorherstehenden Formeln eingehende Größe Θ_1 ist als ein Mittelwert über alle $\Theta_2^{(i)}$ aufzufassen. Um Θ_2 zu berechnen, ist die Kenntnis der Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül mit der „Temperatur“ $\Theta_1^{(i)}$ die Fläche 2 treffen soll, notwendig. Bezeichnen wir diese Wahrscheinlichkeiten mit q , und indizieren wir sie nach demselben Schema wie Θ (die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül mit der „Temperatur“ $\Theta_1^{(i)}$ die Fläche 2 treffen soll, ist also $q_1^{(i)}$), so wird:

$$\Theta_2 = q_1^{(1)} \Theta_2^{(1)} + q_1^{(2)} \Theta_2^{(2)} + q_1^{(3)} \Theta_2^{(3)} + q_1^{(4)} \Theta_2^{(4)} + \dots + q_1^0 \Theta_2^0.$$

Eine entsprechende Beziehung gilt für Θ_3 . Offenbar ist $1 = q_1^{(1)} + q_1^{(2)} + q_1^{(3)} + \dots + q_1^0$, samt infolge der Symmetrie $q_1^1 = q_4^1$, $q_1^2 = q_4^2$, \dots , $q_1^0 = q_4^0$.

Da mit wachsendem i $\Theta_2^{(i)}$ sich rasch Θ_2^0 und $q_1^{(i)}$ über dies sich rasch Null nähert, so braucht man sogar in dem ungünstigsten Falle (Versuch C) nur die 5–6 ersten q -Werte zu berechnen.

Weiter ergibt sich leicht:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \Theta_2 - \Theta_3 + \Theta_1^0 - \Theta_4^0 &= (T_1 - T_4) \frac{a_1}{2 - a_1} \cdot \\ &\cdot \frac{2 - a_2}{1 - (1 - a_1)(1 - a_2)[q_1^{(1)} - (1 - a_1)q_1^{(2)} + (1 - a_1)^2 q_1^{(3)} - \dots]} \end{aligned} \right.$$

Für die Berechnung der Größen q gehen wir vom Kosinusetz aus (man muß voraussetzen, daß das Kosinusetz für jede von den verschiedenen Molekülkategorien gilt): die Anzahl der Moleküle, die pro Sekunde das Flächenelement dS innerhalb eines Raumwinkelements $d\omega$, das einen Winkel X mit der Normalen zu dS bildet, ist, wenn v die Stoßzahl pro Quadratcentimeter und Sekunde bezeichnet, im Ausdruck gegeben:

$$dn = \frac{1}{\pi} \cdot v \cdot \cos X \cdot d\omega \cdot dS.$$

Fig. 10 zeigt schematisch das Blatt und die eine Wand. Die Lage eines Punktes an der Wand 1 wird von den polaren Koordinaten R und Φ bestimmt. Am Blatte 2 sind die polaren Koordinaten r und φ . Im übrigen möchte Fig. 10 die gebrauchten Bezeichnungen angeben.

Wir betrachten die Moleküle vom Elemente $R dR d\Phi$, die das Element $r dr d\varphi$ treffen. Für diese ist

$$d\omega = r dr d\varphi \cdot \cos \frac{X}{l_1}, \quad \cos X = \frac{l}{l_1},$$

$$l_1^2 = l^2 + R^2 + r^2 - 2rR \cos \varphi.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül von $R dR d\Phi$ das Blatt trifft, ist also:

$$\begin{aligned} q_{1,2}^0 &= \frac{l^2}{\pi} \cdot \int_0^{r_0} \int_0^{2\pi} \frac{r dr d\varphi}{[l^2 + R^2 + r^2 - 2rR \cos \varphi]^2} \\ &= \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l^2 + R^2 - r_0^2}{[(l^2 + R^2 - r_0^2)^2 + 4r_0^2 l^2]^{1/2}} \right]. \end{aligned}$$

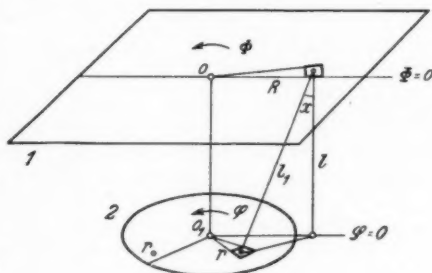


Fig. 10

Infolge der Symmetrie rings um 00_1 wird $q_{1,2}^0$ auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül vom Kreisringe $2\pi R dR$ das Blatt treffen soll. Die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül, von dem Blatte aus den Kreisring $2\pi R dR$ zu treffen, ist offenbar:

$$\delta q_{2,1}^0 = \frac{2\pi R dR}{\pi r_0^2} \cdot q_{1,2}^0.$$

Das Produkt $q_{1,2}^0 \cdot \delta q_{2,1}^0$, über die ganze Wand integriert (von $R = 0$ bis $R = R_0$), gibt:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} q_1^{(1)} &= 1 - \frac{l}{2r_0} \cdot \arctg \frac{2r_0 l R^2}{R_0^2(l^2 - r_0^2) + (r_0^2 + l^2)^2} \\ &\quad - \frac{l^2}{R_0^2 - r_0^2} + \frac{l^4}{4r_0^2} \cdot \frac{R_0^2 + r_0^2}{(R_0^2 - r_0^2)^2} + \dots \end{aligned} \right.$$

Für hinreichend große R_0 wird:

$$(6') \quad q_1^{(1)} = 1 - \frac{l}{2r_0} \left(\pi + \arctg \frac{2r_0 l}{r_0^2 - l^2} \right).$$

Wir haben hier die vereinfachte Annahme eingeführt, daß die Mittelpunkte der kreisförmigen Wand und des kreisförmigen Blattes einander gerade gegenüber liegen: Der dadurch eingeführte Fehler wird in Versuch C ($R_0 = 50$ mm) der Größenordnung nach etwa 10^{-4} . Bei den übrigen Versuchen muß man die Wand 1 mit der Platte P identifizieren ($R_0 = 15$ mm; vgl. Fig. 4). Ist P unendlich ausgedehnt, werden etwas größere Werte von q und Q erhalten (die Abweichung ist in Versuch A am größten: etwa 1 Proz. für $q_1^{(1)}$ und etwa $1/2$ Proz. für $Q_1^{(1)}$; betreffs der Bedeutung von Q , vgl. unten). Mit diesen größeren Werten sind die später zu erwähnenden Kurven in Fig. 13 aufgezeichnet.

Um q_2 zu berechnen, müssen wir die Wahrscheinlichkeit dafür kennen, daß ein Molekül von dem Elemente $\varrho d\varrho d\psi$ (ϱ und ψ sind polare Koordinaten für die Wand 4) das Element $dR R dR d\Phi$ treffen soll. Wie oben wird für diese Wahrscheinlichkeit erhalten:

$$\frac{L^2}{\pi} \cdot \frac{R dR d\Phi}{(L^2 + R^2 + \varrho^2 - 2R\varrho \cos \Phi)^2}.$$

Wird dieser Ausdruck über den Kreisring $2\pi R dR$ integriert [wobei die schirmende Wirkung des Blattes berücksichtigt werden muß: die Integrationsgrenzen werden leicht bestimmt, wenn das Blatt vom Elemente $\varrho d\varrho d\psi$ aus auf die Wand 1 projiziert wird, wobei die Projektion des Blattes aus dem Kreisring $2\pi R dR$ einen Bogen ausschneidet, der von

E. Fre

Molekü

grenzen

erhält

Wahrs

 $2\pi \varrho d$ $\delta q_{1,1}^0$ R geg

tausch

die

lichkei

von d

Fläche

tes kon

lekül,

xion g

den

 $2\pi R d$

fen.

Produ

ganze

tegrier

sämtlic

den I

werden

meter

erhält

die

schein

für an

gegen

erhält

N

berech

Wie f

Index

und in

 $q_4^{(2)} =$

U

rechne

Ann

der „Temperatur“ $\Theta_k^{(i)}$ entsprechende mittlere Geschwindigkeit mit $c_k^{(i)}$ und berechnen zuerst die von Molekülen mit der mittleren Geschwindigkeit $c_1^{(i)}$ vom Elemente $R dR d\Phi$ zu dem Blatt übergeführte wahrscheinliche Bewegungsgröße.

Vorausgesetzt, daß das Element pro Sekunde von dn_R Moleküle mit der angegebenen mittleren Geschwindigkeit verlassen wird, erhält man, weil

$$d\omega = 2\alpha_0 s \cdot ds \cdot \cos \frac{X}{l_1^2}, \quad l_1 = \frac{1}{\cos X} = \sqrt{l^2 + s^2}$$

(α und s sind polare Koordinaten für die Fläche 2; vgl. Fig. 12) für diese Bewegungsgröße den Ausdruck:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{3}{8} \cdot m c_1^{(i)} dn_R \cdot \int \cos^2 x d\omega \\ & = \frac{3}{8} \cdot m c_1^{(i)} dn_R \cdot \int_{s=R-r_0}^{s=R+r_0} 2 l^3 s ds \frac{\arccos \frac{R^2 + s^2 - r_0^2}{2Rs}}{(l^2 + s^2)^{5/2}}, \end{aligned} \right.$$

wo m die Molekülmasse bezeichnet. Wenn wir statt dessen dn_R die Anzahl Moleküle von der betrachteten Gattung bedeuten lassen, die pro Sekunde den Kreisring $2\pi R dR$ verlassen, so bedeutet der erhaltene Ausdruck, den wir einfacher

schreiben können (wenn wir $\frac{3}{2\pi} \int_{s=R-r_0}^{s=R+r_0} = F(R)$ setzen):

$$\frac{\pi}{4} \cdot m \cdot c_1^{(i)} \cdot dn_R \cdot F(R),$$

die wahrscheinliche Bewegungsgröße in Richtung der Normale,

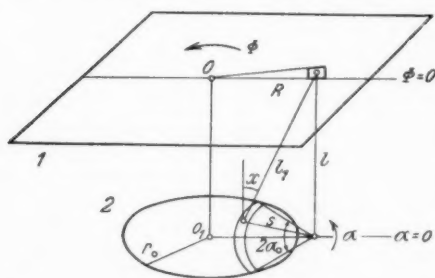


Fig. 12

die von dem Kreisring $2\pi R dR$ nach dem Blatt übergeführt wird. Wenn wir $dn_R = \pi r_0^2 \cdot v \cdot \delta q_{2,1}^0$ setzen, d.h. wir lassen dn_R die Anzahl Moleküle bedeuten, die vom Blatte aus pro Sekunde $2\pi R dR$ treffen, erhalten wir durch Integration

1) Der Faktor $\frac{3}{8}$ ist davon bestimmt, daß der Ausdruck (8) mit 2 multipliziert den richtigen Wert von dem Gasdruck geben soll im Falle, wo Wärmegleichgewicht besteht.

(immer noch mit Planimeter) für die ganze auf das Blatt pro Sekunde von Molekülen mit der mittleren Geschwindigkeit $c_1^{(1)}$ übergeführte Bewegungsgröße den Ausdruck:

$$(9) \quad \frac{\pi}{4} \cdot m \cdot c_1^{(1)} \cdot \pi r_0^2 v \cdot \int_{R=0}^{R=R_0} F(R) \delta q_{2,1}^0 = \frac{\pi}{4} \cdot m \cdot c_1^{(1)} \cdot \pi r_0^2 v \cdot Q_1^{(1)}.$$

Die sukzessiven Q -Werte werden jetzt leicht bestimmt. So ergibt sich für Moleküle mit der mittleren Geschwindigkeit $c_1^{(2)}$ der Ausdruck:

$$Q_1^{(2)} = \int_{R=0}^{R=R_0} F(R) \delta q_{3,1}^{(1)}$$

usw.

Die auf diese Weise berechneten Q -Werte sind in der Tab. 5 wiedergegeben. Hier und in der Formel (14) ist die entsprechende vereinfachte Bezeichnungsweise wie oben betreffs q durchgeführt worden. Ferner erhält man

$$Q_1^{(1)} + Q_1^{(2)} + Q_1^{(3)} + \dots Q_1^0 = 1$$

und

$$Q_1^{(1)} = Q_4^{(2)}, Q_1^{(2)} = Q_4^{(3)}, \dots Q_1^0 = Q_4^0.$$

Wir können jetzt zur Berechnung der am Blatte wirkenden Kraft übergehen.

Es wurde früher angenommen, daß die Moleküle, die die Fläche 2 des Blattes verließen, die mittlere Geschwindigkeit c_2 hatten. Diese Annahme wird jetzt mit der Annahme komplettiert, daß sie auch normale Maxwell'sche Verteilung besitzen. Wenn die Moleküle mit der Geschwindigkeit c_2 das Blatt verlassen, geben sie zum Blatte die Bewegungsgröße ab

$$\frac{\pi}{4} \cdot m \cdot c_2 \cdot v \cdot \pi r_0^2.$$

Die am Blatte wirkende Kraft wird durch den Ausdruck bestimmt:

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{4} \cdot m \cdot v \cdot \pi r_0^2 [& c_1^{(1)} Q_1^{(1)} + c_1^{(2)} Q_1^{(2)} + c_1^{(3)} Q_1^{(3)} + \dots + c_1^0 Q_1^0 + c_2 \\ & - (c_4^{(1)} Q_4^{(1)} + c_4^{(2)} Q_4^{(2)} + c_4^{(3)} Q_4^{(3)} + \dots \\ & + c_4^0 Q_4^0 + c_3)]. \end{aligned}$$

Die Kraft pro Quadratcentimeter wird:

$$(10) \quad \left\{ K = \frac{\pi}{4} \cdot m \cdot v \cdot [Q_1^{(1)}(c_1^{(1)} - c_4^{(1)}) + Q_1^{(2)}(c_1^{(2)} - c_4^{(2)}) + \dots + Q_1^0(c_1^0 - c_4^0) + (c_2 - c_3)]. \right.$$

Wird die mittlere Geschwindigkeit, die der Temperatur T_2 entspricht, mit c bezeichnet, so erhält man unter der Annahme, daß $c_1^{(2n+1)}/c = \sqrt{\Theta_1^{(2n+1)}/T_2}$, aus Formel (4):

$$(11) \quad c_1^{(2n+1)} = c \cdot \left[1 + \frac{\Theta_1^0 - T_2}{T_2} + (1 - a_1)^{2n+1} \cdot \frac{\Theta_2 - \Theta_1^0}{T_2} \right]^{1/2}.$$

Die frühere Annahme, daß die Moleküle mit der mittleren Geschwindigkeit c_2 Maxwell'sche Verteilung besitzen sollen, läßt sich mit dieser letzten Annahme nur vereinigen, wenn die Moleküle in jeder einzelnen Molekulgattung Geschwindigkeiten haben, die nach dem Maxwell'schen Gesetz um die entsprechende mittlere Geschwindigkeit, z. B. $c_1^{(2n+1)}$, verteilt sind.¹⁾ Es ist dann leicht, die Rechnung weiter zu führen.

Durch Reihenentwicklung erhält man aus (11) (wobei die Glieder von zweitem Grad in T und Θ vernachlässigt werden können, weil sie aus Symmetriegründen aus der folgenden Rechnung verschwinden werden, vorausgesetzt, daß $T_2 = \frac{(T_1 + T_4)}{2}$)

nach Einsetzung in (10), wenn $c_1^0 - c_4^0$ durch $\frac{c(\Theta_1^0 - \Theta_4^0)}{2T_2}$ und $c_2 - c_3$ durch $\frac{c(\Theta_2 - \Theta_3)}{2T_2}$ ersetzt wird (richtig wenn $T_2 = \frac{(T_1 + T_4)}{2}$):

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} K &= \frac{\pi}{4} \cdot m \nu \cdot \left\{ Q_1^{(1)} \left[c + \frac{c}{2} \cdot \frac{\Theta_1^0 - T_2}{T_2} + \frac{c}{2} \cdot (1 - a_1) \right. \right. \\ &\quad \cdot \frac{\Theta_2 - \Theta_1^0}{T_2} + \dots - c - \frac{c}{2} \cdot \frac{\Theta_4^0 - T_2}{T_2} - \frac{c}{2} \cdot (1 - a_1) \\ &\quad \cdot \frac{\Theta_3 - \Theta_4^0}{T_2} - \dots \left. \right] + Q_1^{(2)} \left[c + \frac{c}{2} \cdot \frac{\Theta_1^0 - T_2}{T_2} - \frac{c}{2} \right. \\ &\quad \cdot (1 - a_1) \cdot \frac{\Theta_2 - \Theta_1^0}{T_2} + \dots - c - \frac{c}{2} \cdot \frac{\Theta_4^0 - T_2}{T_2} + \frac{c}{2} \\ &\quad \cdot (1 - a_1) \cdot \frac{\Theta_3 - \Theta_4^0}{T_2} + \dots \left. \right] + \dots + Q_1^0 \cdot \frac{\Theta_1^0 - \Theta_4^0}{T_2} \\ &\quad \cdot \frac{c}{2} + \frac{\Theta_2 - \Theta_3}{T_2} \cdot \frac{c}{2} \left. \right\}. \end{aligned} \right.$$

Durch Vereinfachung:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} K &= \frac{1}{4T_2} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot m \nu c \cdot \left[1 + Q_1^{(1)}(1 - a_1) - Q_1^{(2)}(1 - a_1)^2 \right. \\ &\quad \left. + Q_1^{(3)}(1 - a_1)^3 - \dots \right] \cdot \left[\Theta_2 - \Theta_3 + \Theta_1^0 - \Theta_4^0 \right]. \end{aligned} \right.$$

1) In der Tat liegt diese Voraussetzung schon für die Aufstellung des Ausdrucks (8) zugrunde. Für die resultierende Molekülmenge, die ein Flächenelement einer der Wände 1 oder 4 verläßt, kann das Maxwell'sche Gesetz nur eine angenäherte Geltung haben.

Wird der Wert an $\Theta_2 - \Theta_3 + \Theta_1^0 - \Theta_4^0$ nach (5) eingeführt, und beachtet man, daß $\frac{\pi}{2} m v c = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot p$ ist (wie unten gezeigt werden soll), wo p den Druck in der Gasmasse bei der Temperatur T_1 bedeutet, ergibt sich:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} K &= \frac{p(T_1 - T_4)}{4\sqrt{T_1 T_2}} \cdot \frac{a_1(2 - a_1)}{2 - a_1} \\ &\cdot \frac{1 + (1 - a_1)Q_1 - (1 - a_1)^2 Q_2 + (1 - a_1)^3 \cdot Q_3 - \dots}{1 - (1 - a_1)(1 - a_2)[q_1 - (1 - a_1)q_2 + (1 - a_1)^2 q_3 - \dots]} \end{aligned} \right.$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Formel (14) für die beiden Grenzfälle gilt:

I. Ausgedehntes Blatt zwischen ausgedehnten Platten ($l/2r_0$ sehr klein; $q_1 = Q_1 = 1$, $q_2 = q_3 = \dots = Q_2 = Q_3 = \dots = 0$). Die Formel lautet:

$$(14a) \quad K = \frac{a_1(2 - a_2)}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \cdot \frac{p(T_1 - T_4)}{4\sqrt{T_1 T_2}},$$

die für $a_1 = a_2$ in

$$(14b) \quad K = \frac{p(T_1 - T_4)}{4\sqrt{T_1 T_2}}$$

übergeht. Wie erwähnt, ist die Formel (14b) bei der Berechnung der Empfindlichkeit des Manometers zugrunde gelegt (Tabelle 2-4).

II. Sehr kleines Blatt zwischen ausgedehnten Platten ($l/2r_0$ sehr groß; $q_1 = q_2 = q_3 = \dots = Q_1 = Q_2 = Q_3 = \dots = 0$):

$$(14c) \quad K = \frac{a_1(2 - a_1)}{2 - a_1} \cdot \frac{p(T_1 - T_4)}{4\sqrt{T_1 T_2}}.$$

Nach angegebener Methode sind die in der Formel (14) eingehenden Konstanten berechnet. Die Konstanten für die Versuche A-C und ein paar andere Plattenabstände sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Wie früher erwähnt, geht das Vakuumrohr (mit dem Durchmesser 11 mm) durch die warme Wand. Die Temperatur dieser Wand (20° C) ist die gleiche wie die Temperatur des ganzen Vakuumsystems (mit Ausnahme der Quecksilberfalle) und ist auch mit der Temperatur identisch, bei der der Gasdruck im McLeod gemessen wird. Dieser Sachverhalt ist von gewisser Bedeutung, denn besteht Strömungsgleichgewicht in dem ganzen Manometergefäß, wie es der Fall in Versuch C ist, so muß das Gas im Zuleitungsrohr und damit auch in dem ganzen Vakuumsystem (wenigstens bis nach der Quecksilberfalle, für deren Einfluß die Messungen korrigiert sind)

Versuch	Abstand	$l/2 r_0$	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5
—	0,205	0,0135	0,9610	0,0009	0,0005	—	—
—	0,656	0,0434	0,8713	0,0047	0,0031	0,0013	—
A	0,850	0,0562	0,8365	0,0067	0,0046	0,0022	—
B	0,950	0,0628	0,8188	0,0078	0,0053	0,0029	0,0016
C	4,85	0,321	0,3590	0,0356	0,0250	0,0156	0,0097

betrachtet werden, als ob auch es im Strömungsgleichgewicht mit dem Gas in dem Manometergefäß stehe.

Wenn Strömungsgleichgewicht in einer Gasmasse besteht, wo die Temperatur an einer Stelle T_1 (entsprechende Werte von mittlerer Geschwindigkeit und der Anzahl Moleküle pro einer Kubikzentimeter sind c' bzw. N') und an einer anderen Stelle T_2 (c'' bzw. N'') ist, so gilt $\frac{1}{4} N' c' = \frac{1}{4} N'' c''$.

Im Ausdruck $\frac{\pi}{2} \cdot m \nu c$ in der Formel (13) entspricht c der

Temperatur T_2 des Blattes und kann gegen $c_1 \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$ vertauscht werden (c_1 und N_1 entsprechen der Temperatur T_1 der warmen Wand und ν ist die Anzahl Moleküle, die pro Quadratcentimeter und Sekunde das Blatt verlassen). Durch Einführung der c_1 entsprechenden quadratischen mittleren Geschwindigkeit g_1 ($g_1^2 = \frac{3\pi}{8} c_1^2$) wird erhalten:

$$\frac{\pi}{2} \cdot m \nu c = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot m \cdot \frac{1}{4} N_1 c_1 \cdot c_1 = p \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}},$$

denn bei Strömungsgleichgewicht kann, wie oben erwähnt, ν gleich $\frac{1}{4} N_1 c_1$ gesetzt werden. Auf diese Weise wird der Ausdruck (14) für K erhalten. Man sieht leicht, da ja $\frac{\pi}{2} \cdot m \nu c$ als der Druck (p_2) in der Gasmasse bei der Temperatur T_2 aufgefaßt werden kann, daß die gewöhnliche Bedingung für Strömungsgleichgewicht erfüllt ist, d. h.

$$\frac{p}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Bei den übrigen Versuchen besteht bei dem kritischen Druck p_k nur ein angenähertes Strömungsgleichgewicht in dem Manometergefäß. In dem Teil des Manometergefäßes, der zwischen den Platten gelegen ist, bildet sich längs dem Rande ein Übergangsgebiet von angenähertem zu vollkommenem

Strömungsgleichgewicht. Für die Temperatur T_1 der warmen Wand und ν ist die Anzahl Moleküle, die pro Quadratcentimeter und Sekunde das Blatt verlassen. Durch Einführung der c_1 entsprechenden quadratischen mittleren Geschwindigkeit g_1 wird erhalten: $\frac{\pi}{2} \cdot m \nu c = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot m \cdot \frac{1}{4} N_1 c_1 \cdot c_1 = p \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$.
Bei den übrigen Versuchen besteht bei dem kritischen Druck p_k nur ein angenähertes Strömungsgleichgewicht in dem Manometergefäß. In dem Teil des Manometergefäßes, der zwischen den Platten gelegen ist, bildet sich längs dem Rande ein Übergangsgebiet von angenähertem zu vollkommenem

Tabelle 5

q_1	q_2	q_3	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5
—	—	—	0,9946	0,0006	—	—	—
0,0015	—	—	0,9702	0,0033	0,0019	—	—
0,0022	—	—	0,9573	0,0052	0,0035	—	—
0,0029	0,0016	—	0,9511	0,0064	0,0047	0,0019	—
0,0156	0,0097	0,0056	0,4297	0,0244	0,0147	0,0090	0,0054

Strömungsgleichgewicht. Dadurch wird die Gültigkeit der Formel (14) bewirkt. Je stärker das Gas im äußeren Manometergefäß vom Strömungsgleichgewichtszustand abweicht, je stärker muß die schirmende Wirkung dieses „Schutzrings“ sein, um die Gültigkeit der Formel (14) aufrechtzuerhalten. Aber diese schirmende Wirkung muß mit sinkendem Plattenabstand zunehmen, etwa proportional dem Plattenabstand. Mit sinkendem Plattenabstand muß also p_k wachsen. Aber mit wachsendem p_k wächst auch die Abweichung von dem Strömungsgleichgewicht im äußeren Manometergefäß. p_k kann also nicht umgekehrt proportional mit dem Plattenabstand variieren, d. h. $\lambda k/l$ kann nicht konstant sein, sondern muß mit sinkendem Plattenabstand zunehmen, wie experimentell gefunden ist.

Eine andere Sache, die für die Richtigkeit der Formel (14) von gewisser Bedeutung ist, ist die Frage, ob die Temperatur T_2 wirklich $= \frac{(T_1 + T_4)}{2}$ gesetzt werden kann. Berücksichtigt man die Wärmestrahlung, soll die Temperatur T_2 etwa von dem Mittelwert $\frac{(T_1 + T_4)}{2}$ abweichen. Bei Durchrechnung findet man, daß die Korrektur, die aus dem Grunde, daß T_2 etwas größer als $\frac{(T_1 + T_4)}{2}$ ist, an K in der Formel (14) angebracht werden sollte, dadurch hauptsächlich kompensiert wird, daß man in der Formel T_2 wirklich $= \frac{(T_1 + T_4)}{2}$ einführt.

Wir können nach (14) die Knudsenkraft schreiben:

$$K = k \cdot \frac{p(T_1 - T_4)}{4\sqrt{T_1 T_2}}.$$

Der hier eingehende Faktor k ist in den verschiedenen Versuchen experimentell bestimmt als das Verhältnis zwischen der beobachteten und der berechneten Empfindlichkeit. Ferner ist nach Formel (14) k als eine Funktion von a_1 und a_2 aufzufassen. Da diese Funktion bekannt ist, muß also die Mög-

lichkeit vorhanden sein, aus den beobachteten k -Werten den A.-K. für die verschiedenen Oberflächen zu bestimmen. Für diese Bestimmung sind die erwähnten Versuche A , B und C die geeignetsten, weil bei ihnen k am stärksten von 1 abweicht. Dabei wurden die in Tab. 6 angegebenen Werte erhalten (a_1 gilt für halbpoliertes Kupfer, a_2 für Aluminium mit feiner Schmirgelleinwand poliert, a_2' für Aluminium bis zur Spiegelung poliert; die k -Werte aus den Tabellen 2–4). Die für Wasserstoff innerhalb der Klammern angegebenen Werte sind in folgender Weise berechnet: der Mittelwert für k für O_2 , $O_2 + N_2$, Luft und N_2 im Versuch A ist $k_1 = 0,988$, der Mittelwert für $N_2 + H_2$ und $O_2 + H_2$ ist $k_2 = 0,977$; es scheint plausibel, daß der k -Wert für H_2 ($= k_3$) ebensoviel kleiner als k_2 sein soll, wie k_2 kleiner als k_1 ist. Dann ergibt sich $k_3 = 0,966$ mit dem entsprechenden a_1 -Wert $= 0,66$.

Tabelle 6

A.-K.	H_2	N_2	Luft	O_2
a_1 (Versuch A)	0,72 (0,66)	0,86	0,82	0,88
a_2 („ B)	0,76 (0,69)	0,90	0,84	0,81
a_2' („ C)	0,85 (0,80)	0,81	0,74	0,84

In der Hauptsache stimmen die aus A und B berechneten Werte mit denen, die man meistens findet, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Versuche im Prinzip nicht für genaue Bestimmungen der A.-K. geeignet sind. Wird z. B. angenommen, daß der k -Wert für H_2 in Versuch A zufälligerweise 2 Proz. zu groß ist, werden der Reihe nach folgende A.-K. erhalten: 0,62, 0,64, 0,63. Es muß angemerkt werden, daß die Werte für H_2 auffallend hoch liegen, z. B. mit denen verglichen, die Knudsen¹⁾ für die Kombination Pt– H_2 findet (0,32, 0,49, 0,59 bei blankem, bzw. schwach platinisiertem und stark platinisiertem Pt).

E. Verwendbarkeit des Knudsenmanometers

Das Angeführte möchte jedoch die Rolle erläutern, die der A.-K. für die Verwendbarkeit des Knudsenschen Manometers spielt. Von speziellem Interesse scheint mir die Abweichung von der einfachen Formel zu sein, die dann auftritt, wenn sämtliche Oberflächen von der gleichen Beschaffenheit sind, aber die Voraussetzung, daß der Plattenabstand klein

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. S. 645. 1911.

sein soll im Verhältnis zu der Ausdehnung der Platten und des Blattes, nicht erfüllt ist. Um diese Sache zu erläutern, habe ich für verschiedene A.-K.-Werte nach Formel (14) berechnet, wie der Faktor k mit $l/2r$ variiert, und die dabei erhaltenen Kurven in Fig. 13a und b aufgetragen. Wie früher erwähnt, ist ja die Art und Weise bei der Ableitung der Formel nicht ganz streng. Besonders ist die Frage offen, ob man das Recht hat, in der hier verwendeten Weise die Beziehung (1) auf die einzelnen Molekülgattungen anzuwenden (vgl. jedoch H. A. Lorenz, Vorlesungen II, S. 73, wo er die Knudsensche Berechnungsweise akzeptiert). Ein anderer Punkt in diesem Zusammenhang ist die in der Ableitung gemachte Annahme, daß das Maxwell'sche Verteilungsgesetz für die einzelnen Molekülgattungen gelten soll.

In der Praxis möchte das Interesse auf die Ablenkung gelenkt sein, die für kleine $l/2r$ -Werte auftritt, aber gerade für solche Werte kann man die Formel (14) für richtig halten (vgl. Fig. 13b). Da die A.-K. für eine Reihe verschiedener Oberflächen durch Untersuchungen von Knudsen u. a. bekannt sind, bietet

Fig. 13 also die Möglichkeit, bei Konstruktion eines Knudsenmanometers dieses derart zu dimensionieren, daß die gewünschte Genauigkeit in den Druckmessungen erreicht werden kann. Selbstverständlich kann man sich für Abweichungen von der Knudsenschen Formel auch durch eine derartige Schutzringkonstruktion

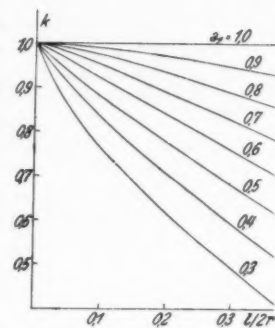


Fig. 13a

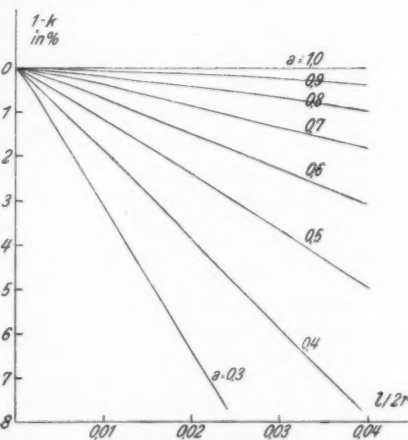


Fig. 13b

sichern, daß man das bewegliche Blatt aus einem ausgeschnittenen Teil einer mitten zwischen der warmen und der kalten Wand angebrachten dünnen Scheibe bestehen läßt. Inzwischen zeigt Diagramm 13, daß für praktische Bedürfnisse damit wenig gewonnen wird, die Konstruktion in dieser Weise zu komplizieren. Man sieht ja z. B. sofort, daß es keine Schwierigkeit bietet, den Wert von $l/2r$ so klein zu wählen, daß die Druckangabe des Manometers auf 1 Proz. richtig wird.

Es scheint weiter keine Schwierigkeit zu bestehen, das Manometer für Messungen von Wasserstoffdrucken bis zu etwa 0,05 mm Hg anzuwenden. Macht man den Plattenabstand mit dem Wändeabstand des Manometergefäßes identisch, folgt aus $\lambda_k/l = \text{etwa } 13$, daß $l = 0,15$ mm wird. Bestehen sämtliche Oberflächen aus platinisiertem Platin (A.-K. = 0,55) und wird $2r = 25$ mm gewählt, so werden die Druckangaben auf 0,5 Proz. richtig.

Zuletzt möchte erwähnt werden, daß, obschon die Formel (14) sich nicht direkt auf das von Brücke und Littwin¹⁾ untersuchte Manometer anwenden läßt, Fig. 13 jedoch dazu geeignet sein möchte, die Abweichung von dem normalen Verlauf qualitativ zu verdeutlichen, die diese Verff. bei Wasserstoff und Helium (kleiner A.-K.) bei niedrigen Drucken finden²⁾, und welche verschwindet, wenn der A.-K. der Flächen gesteigert wird.

Zusammenfassung

Durch Messungen mit einem Knudsenmanometer, nach den Gesichtspunkten konstruiert, daß die Gültigkeit der Knudsenschen Formel davon bedingt ist, daß die Dimensionen des Manometergefäßes klein sein müssen im Verhältnis zur freien mittleren Weglänge, wird gezeigt, daß ein gerader Zusammenhang zwischen Gasdruck und Manometerausschlag bis zu einem so hohen Druck besteht, daß das Verhältnis λ/l zwischen der freien mittleren Weglänge λ und dem Abstand l von der warmen bis an die bewegliche Platte etwa 13 wird. Verkleinert man l ohne die Dimensionen des Manometergefäßes in dem gleichen Maßstab zu ändern, so wird λ/l vergrößert. Die Bedeutung des A.-K. für die quantitative Gültigkeit der Knudsenschen Formel wird experimentell und rechnerisch untersucht, auch in dem Fall, wenn das Verhältnis $l/2r$ zwischen l und dem Durchmesser $2r$ der beweglichen (als

1) E. Brücke u. W. Littwin, *Ztschr. f. Phys.* 52. S. 323. 1928/29.

2) E. Brücke u. W. Littwin, a. a. O., S. 325. Fig. 5.

kreisrund angenommenen) Platte nicht als verschwindend klein betrachtet werden kann.

Spezielles Interesse wird dem Fall gewidmet, wenn sämtliche Flächen den gleichen A.-K. besitzen, und die Abweichung von der Knudsenschen Formel wird als eine graphische Funktion des A.-K. und $l/2r$ angegeben.

Die Möglichkeit, das Knudsensche Manometer für Druckmessungen bis zu einigen hundertstel Millimeter Wasserstoffdruck zu benutzen, wird kurz erwähnt.

Schließlich möchte ich Hrn. Dozent Dr. G. Ising für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine wertvolle Hilfe bei der Konstruktion des Manometers, aufs herzlichste danken. Es ist mir auch ein großes Vergnügen, den Herren Prof. Dr. E. A. Holm und Prof. Dr. D. Enskog für viele lehrreiche Erörterungen meinen besten Dank auszusprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1932.

(Eingegangen 12. Mai 1932)

Sperrschichtuntersuchungen an Carborundkristallen

Von B. Claus

(Mit 9 Figuren)

Während die ersten Arbeiten über Kristallgleichrichterwirkungen den Effekt durch das Auftreten thermoelektrischer Spannungen oder elektrolytischer Vorgänge zu deuten suchten, haben in neuerer Zeit veröffentlichte Arbeiten das Vorhandensein einer gleichgerichteten Komponente auf die Existenz einer Sperrschicht zurückgeführt.¹⁾ Unter Annahme letzterer Erklärung liegt es nahe, bei allen Kristallen, die eine Gleichrichterwirkung zeigen, nach einer derartigen Sperrschicht zu suchen. Dabei wird man zweckmäßigerweise zunächst solche Stoffe untersuchen, die relativ wenig Verunreinigungen enthalten, die schwer deformierbar sind und die somit im Laufe der Untersuchungen nur geringe Veränderungen erleiden. Um sachlich einwandfreie Resultate zu erzielen, wird man immer denselben Kristall und dieselbe Fläche bei den Messungen benutzen müssen. Alle diese Anforderungen sind in relativ günstiger Weise bei Carborundum erfüllt, und da SiC-Kristalle eine starke unipolare Leitung aufweisen, wurden im wesentlichen an ihnen die folgenden Untersuchungen angestellt. Ein weiterer Grund, der zur Auswahl des SiC führte, war folgender:

Carborundum wird im elektrischen Ofen aus Si und C erzeugt. Bei Weißglut oxydieren die Kristalle an der Oberfläche, und zwar bildet sich gemäß der Formel $\text{SiC} + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ auf ihnen eine Quarzschicht. Es ist nun nahelegend, anzunehmen, daß diese Kieselsäureschicht schon bei Erzeugung der Kristalle im elektrischen Flammenofen mit ausgebildet wird.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde die Existenz einer derartigen Sperrschicht durch Kontraktdruckunter-

1) G. Hoffmann, *Physikal. Ztschr.* **22**. S. 422. 1922; **11**. S. 961. 1910; *Ztschr. f. Phys.* **4**. S. 363. 1921; W. Schottky, *Ztschr. f. Phys.* **14**. S. 63. 1923.

suchungen einwandfrei festgestellt.¹⁾ Die neuen Untersuchungen verfolgten den Zweck, diese Sperrschicht in ihren Dimensionen, besonders ihre Dicke, quantitativ zu bestimmen.

Hierzu wurde zunächst folgender Versuch ausgeführt: Die Kontaktspitze wurde unter bestimmten Druck auf die Oberfläche des Kristalls aufgesetzt und die Spannung variiert. Es ergab sich hierbei, daß bei bestimmten Spannungen ein starker Strom einsetzte. Die erste Kurve in Fig. 1 zeigte eine derartige Aufnahme. Der

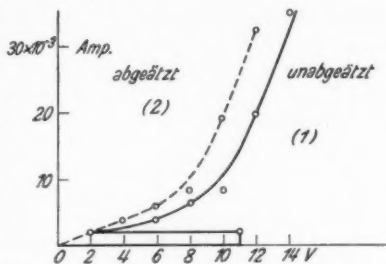


Fig. 1. Strom-Spannungscharakteristiken

Stromanstieg liegt bei der Kurve bei einer Spannung von 11 Volt. Nach Einsetzen des Stromanstieges sank die zwischen Kontaktspitze und Kristall liegende Spannung auf 2 Volt. Dieser spontane Stromanstieg und starke Spannungsabfall bei einem bestimmten Spannungsschwellwert war nicht vorhanden, wenn der Kristall in Flußsäure abgeätzt wurde (Kurve 2, Fig. 1). Hieraus geht hervor, daß auf dem untersuchten Kristall eine Schicht hohen Widerstandes, d. h. eine Sperrschicht vorhanden sein muß. Weiterhin ist ersichtlich, daß diese Schicht durch Flußsäure zerstört wird.

Für die weitere quantitative Untersuchung der Sperrschicht schien es nun zunächst von Bedeutung, ihren Profilverlauf und ihren Durchmesser genau festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Oberfläche des Kristalls systematisch mit der Kontakt-

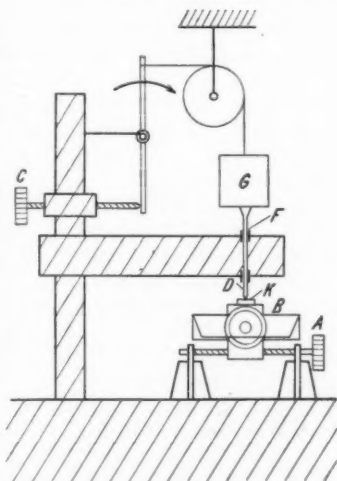


Fig. 2. Mikrometeranordnung

1) B. Claus, Ann. d. Phys. [5] 11. S. 331. 1931.

spitze abgetastet. Folgende Versuchsanordnung wurde hierbei benutzt (Fig. 2). Zwei Mikrometerschrauben *A* und *B* wurden rechtwinklig zueinander angeordnet, so daß die eine von dem Schlitten der anderen verschoben wurde. Auf dem Schlitten dieser verschiebbaren befand sich der Kristall (*K*). Durch diese Einrichtung wurde es ermöglicht, die Oberfläche des Kristalls Punkt für Punkt unter die Kontaktspitze zu bringen. Um Deformationen, bzw. Zerstörungen beim Aufsetzen der Spitze zu vermeiden, wurde diese mittels einer dritten Mikrometerschraube *C* langsam auf die Oberfläche des Kristalls herabgelassen. Die Spitze *D*, die in einer Führung *F* lief, war mit einem Gewicht *G* von 60 g belastet. Der Durchmesser der Kontaktfläche der Spitze betrug 28 μ , die Apparatur war erschütterungsfrei aufgebaut. Der Gang der Untersuchungen gestaltete sich folgendermaßen:

Eine eng abgegrenzte, etwa 4 mm² große Fläche des Kristalls wurde unter die Spitze gebracht, die ebene Kristallfläche, die auch unter dem Mikroskop keine Unebenheiten aufwies, unter der Spitze so weit verschoben, daß bei ihrem Aufsetzen Kurzschluß eintrat, d. h. die Spitze mit der Einschmelzmasse Kontakt hatte. War somit der Rand festgestellt, so wurde der Kristall durch die Mikrometerschraube um 100 μ verschoben, die Spitze aufgesetzt und an der betreffenden Stelle die Spannung festgestellt, bei der der starke Stromanstieg einsetzte, bei der also die Sperrschicht durchschlagen wurde. Auf diese Art wurde der ganze Kristall abgetastet und an allen Punkten die Durchschlagspannung festgestellt. Auf 4 mm² Fläche ergaben sich hierbei über 400 Meßpunkte. Eine derartige Aufnahme in Tabellenform zeigt folgende Tab. 1.

Am Rande befinden sich die Kontaktstellen *K*. Mit o bezeichnete Stellen ergaben einen sofortigen Stromdurchgang. An diesen Punkten war also die Sperrschicht nicht oder nur in sehr geringem Maße vorhanden. Die mit + bezeichneten Stellen ergaben bei Spannungen bis zu 80 Volt noch keinen Stromdurchgang. Es wird sich hierbei wahrscheinlich um Verunreinigungen der Oberfläche handeln. Bei den anderen Punkten ist die jeweilige Durchschlagspannung angegeben.

Aus diesen Durchschlagspannungen läßt sich nun wenigstens annäherungsweise die Größenordnung der Sperrschichtdicke ermitteln. Durch Versuche von Rochow ist die kritische Feldstärke bekannt, bei der ein Durchschlag durch Quarz erfolgt. Sie beträgt etwa 4000 kV pro Zentimeter. Unter Zugrundelegung dieser Durchschlagspannung berechnet

K	K	K	K
K	40	25	40
35	25	40	40
+	+	+	+
+	60	70	70
80	70	70	70
80	70	70	70
80	50	80	80
+	80	80	80
75	80	80	80
80	70	80	80
80	70	80	80
80	60	80	80
70	60	80	80
+	60	80	80
+	60	80	80
65	55	80	80
80	+	70	80
55	70	80	80
50	53	80	80

sich
zu
unte
der

zu
den
ode
link
erre

Ab
Zu
45 f
wei
fläc

Tabelle 1
(unabgeätzt)

K	K	K	K	K	35	45	40	65	60	70	40	20	o	35	o	K	K	K	K	K
K	K	K	55	40	35	50	50	70	55	65	50	35	o	40	10	o	10	K	K	K
K	40	20	35	45	30	25	30	35	35	+	20	o	10	25	30	45	o	o	o	K
35	25	40	55	45	50	45	60	+	75	80	+	o	o	15	o	o	10	10	o	o
+	+	75	40	75	55	55	55	45	45	20	o	15	o	15	o	o	o	15	o	o
+	60	45	50	50	60	55	65	50	35	80	o	o	15	15	o	55	o	o	10	10
80	70	50	55	40	55	60	55	55	15	20	20	o	o	15	20	o	o	o	40	+
80	70	60	45	55	70	60	55	60	35	35	25	o	o	70	o	o	o	15	15	o
80	50	40	50	35	40	55	40	40	30	15	20	o	60	15	20	o	o	o	o	10
+	80	65	55	35	35	50	45	45	35	o	35	20	o	15	o	o	o	o	o	o
75	80	40	50	50	40	65	50	40	30	30	15	25	o	o	o	o	o	o	o	o
80	70	55	50	70	45	50	50	80	40	30	o	10	o	o	o	o	o	o	o	o
70	80	+	75	50	50	75	50	20	30	25	o	20	15	o	25	o	o	15	o	o
80	60	75	75	45	40	55	45	50	35	30	o	o	o	o	o	o	o	15	o	10
70	60	40	40	50	40	70	40	o	45	20	20	20	o	o	o	o	o	o	o	o
+	60	50	40	40	65	50	40	30	30	20	25	15	10	o	o	o	o	15	o	o
65	55	40	35	40	60	50	45	35	40	o	25	20	15	o	o	o	o	o	o	o
80	+	65	70	+	+	+	+	55	30	35	o	25	20	o	+	o	o	o	o	o
55	70	70	80	75	80	75	60	40	25	20	25	20	15	o	o	o	o	15	15	o
50	53	70	65	65	80	70	53	55	43	53	o	25	o	o	o	+	o	o	o	30

sich die mittlere Sperrschichtdicke der untersuchten Fläche zu $6,5 \cdot 10^{-6}$ mm, denn die mittlere Durchschlagspannung der untersuchten Fläche betrug 26 Volt.

Die experimentell festgestellten Durchlagspannungswerte der abgetasteten Kristallfläche gestatten folgendes Niveaubild

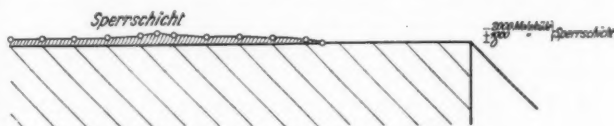


Fig. 3. Profilverlauf der Sperrschicht

zu zeichnen (Fig. 3). Die Figur zeigt einen Schnitt durch den Kristall. Man sieht, daß auf der rechten Seite keine oder nur eine sehr geringe Sperrschicht vorhanden ist. Nach links zu zeigt die Schicht einen abhangähnlichen Anstieg und erreicht an manchen Punkten größere Dicke.

Naheliegend ist nun die Reduktion der Sperrschicht durch Abätzen mit Flußsäure nach derselben Methode festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde der Kristall zunächst 15 Sek. in 45fach verdünnter Flußsäure abgeätzt. Ein Teil der punkweisen Aufnahme der Durchschlagspannung derselben Kristallfläche ergab folgendes Bild (Tab. 2).

Tabelle 2
(nach 15 Sek. Abätzdauer)

K	K	K	K	o	o	33	28	25	o	38	30	o	o	38	o	K	K	K	K	K	K
K	K	48	50	68	80	75	75	63	55	43	15	o	o	21	18	20	o	K	K	K	K
43	40	40	73	65	63	65	58	30	55	53	13	o	o	o	o	25	o	o	o	K	K
50	40	43	45	23	23	28	25	50	58	23	o	o	o	o	o	13	o	10	o	o	o
75	40	55	38	23	23	25	48	23	25	23	43	18	30	o	o	o	13	23	o	o	o

Die Stellen, bei denen ein sofortiger Stromdurchgang erfolgte, haben sich schon ziemlich vermehrt. Die Durchschlagsspannung bei den anderen Punkten ist merklich reduziert. Daß die untersuchte Fläche dieselbe geblieben ist, ersieht man daraus, daß die Randlinien die gleichen sind. Eine Abtastung nach 65 Sek. Abätzdauer zeigt Tab. 3.

Tabelle 3
(nach 65 Sek. Abätzdauer)

K	K	K	10	o	o	18	23	10	10	25	33	o	o	o	o	o	o	o	K	K
K	13	13	10	o	o	o	o	o	15	o	15	o	o	o	o	o	o	o	o	K
o	o	o	+	25	15	10	o	18	38	15	23	18	o	o	o	o	o	o	o	K
10	13	25	50	50	50	13	18	15	40	o	30	o	o	o	o	o	o	o	o	o
80	75	75	63	80	50	33	20	20	18	o	20	33	28	o	o	o	o	o	o	o

Nach 120 Sek. wurde schließlich Tab. 4 aufgenommen.

Tabelle 4
(nach 120 Sek. Abätzdauer)

K	K	K	K	K	o	o	o	10	o	o	o	o	o	o	10	o	K	K	K	K
K	K	K	o	10	23	o	o	10	10	o	10	o	o	o	o	o	o	o	K	K
K	o	o	10	23	o	o	10	10	13	o	10	o	o	o	o	o	o	o	o	o
20	25	15	15	13	10	10	10	10	13	10	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
68	75	23	25	28	25	10	10	18	20	18	10	28	o	o	o	o	o	o	o	o

Zwischen den hier wiedergegebenen Aufnahmen liegen noch eine ganze Anzahl von Zwischenaufnahmen, die ähnliche Bilder zeigen. Aus diesen Untersuchungen kann man die mittlere Sperrschichtdicke nach der Abätzung berechnen. Es ergibt sich nach 15 Sek. Abätzdauer eine mittlere Durchschlagsspannung von 15 Volt, dem entspricht eine mittlere Sperrschichtdicke von $3,7 \cdot 10^{-5}$ mm. Nach 65 Sek. Abätzdauer beträgt die mittlere Durchschlagsspannung 8 Volt, die mittlere Sperrschichtdicke also $2 \cdot 10^{-5}$ mm und nach 120 Sek. Abätzdauer die mittlere Durchschlagsspannung 4 Volt, die mittlere

Sperrschichtdicke also $1 \cdot 10^{-5}$ mm. Bei diesen Messungen trat noch eine Schwierigkeit auf. Es stellte sich nämlich heraus, daß am Rande des Kristalls sich infolge des Abätzens dauernd Verunreinigungen anhäuften, die Randstörungen verursachten und das Bild somit fälschten. Aus diesem Grunde wurden bei der Berechnung der mittleren Sperrschichtdicke die äußersten Randwerte nicht mit berücksichtigt.

Von Interesse wird es nun sein, willkürlich bei den abgeätzten Kristallen eine Sperrschicht wieder zu erzeugen. Der Kristall wurde zu diesem Zwecke nach der Abätzung gegläht und dann festgestellt, ob sich an den vorher abgetasteten Stellen wieder eine dickere Sperrschicht gebildet hatte. Die Aufnahmen nach dem Glühvorgang ergaben in der Tat, daß eine dickere Sperrschicht vorhanden war. Während im abgeätzten Zustand die mittlere Durchschlagspannung 4 Volt betrug, zeigte die Aufnahme nach einem Glühvorgang von 5 Sek. bei etwa 1700° eine mittlere Durchschlagspannung von 28,4 Volt, was einer Dicke von $7,1 \cdot 10^{-5}$ mm entspricht. Bei weiterem Glühen von 5 Sek. betrug die mittlere Durchschlagspannung 45,1 Volt, die mittlere Sperrschichtdicke also $1,1 \cdot 10^{-4}$ mm. Bei längerem Glühen stellte sich schließlich ein Gleichgewichtszustand ein, so daß die mittlere Sperrschichtdicke nicht mehr wuchs. Der schließlich erreichte Wert der mittleren Durchschlagspannung betrug etwa 54 Volt.

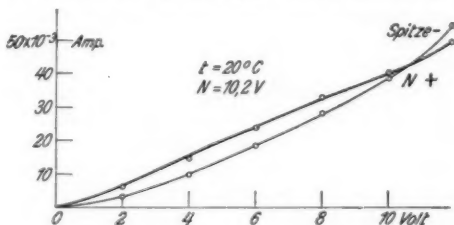


Fig. 4. Schleifencharakteristik bei 21°

Nachdem die Existenz der Durchmesser und die Form der Sperrschicht näher untersucht worden ist, sollen die gefundenen Resultate zur Erklärung des Gleichrichtereffektes mit herangezogen werden. Schon bei früheren Untersuchungen war festgestellt worden, daß an manchen Stellen des Kristalls eine Umkehr des Gleichrichtereffektes bei bestimmten Spannungen stattfand. Fig. 4 zeigt eine solche Aufnahme. Der Umkehrpunkt liegt hier bei 10,2 Volt. Unterhalb dieser Span-

nung ist ein Gleichrichtereffekt vorhanden im Sinne Kristall-Spitze, oberhalb des Punktes fließt ein Strom im Sinne Spitze-Kristall (Stromrichtung = Elektronenstrom). Dieser neutrale Punkt wurde nun in Abhängigkeit der Temperatur unter-

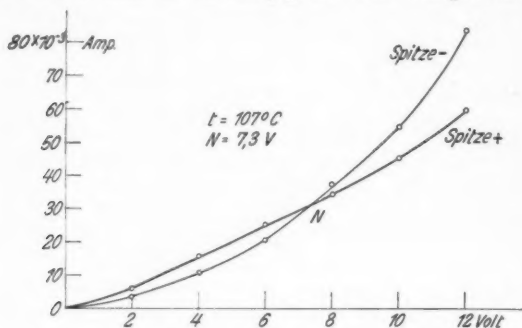


Fig. 5. Schleifencharakteristik bei 107°

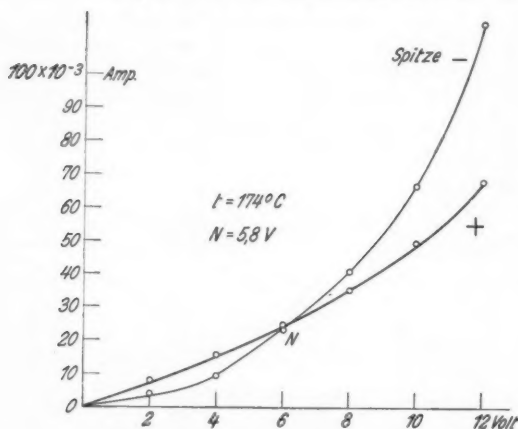


Fig. 6. Schleifencharakteristik bei 174°

sucht. Der Detektor wurde also unverändert in einen elektrischen Ofen gebracht. Hierbei ergab sich, daß bei höheren Temperaturen der neutrale Punkt sich nach niedrigeren Spannungen hin verschob. Bei $t = 107^\circ$ war seine Lage bei 7,3 Volt, Fig. 5; bei 174° lag er bei 5,8 Volt, Fig. 6. Aus den Kurven ist deutlich ersichtlich, daß sich der Punkt mit wachsender Tem-

B. C.

perat
sungen
selber
keine
daß

der C
von
bei C
abhä
Umke
das 2
halb
Gleich
worth
beob
von
wahr
Temp
Vers
ratur
der T
effek
sich
wege
daß
liche
spric
keine
Gleich
Krist
einzi
vorh
sei n
Der
reihe
liege
zunä
gleich
nach
verli
Char

peratur nach niedrigeren Spannungen hin verschiebt. Die Messungen waren gut reproduzierbar, so zeigte sich z. B., daß an derselben Kontaktstelle des Kristalls diese Temperaturabhängigkeitsmessungen mehrere Male wiederholt werden konnten, ohne daß wesentliche Unterschiede bei den Ergebnissen auftraten.

Die Existenz derartiger Punkte, bei denen eine Umkehr der Gleichrichterwirkung stattfindet, ist schon mehrfach, zuerst von Szekely de Doba¹⁾ beobachtet worden. Das Neue, was bei diesen Aufnahmen festgestellt wurde, ist die Temperaturabhängigkeit des Effektes. Vielleicht kann man sich diesen Umkehrpunkt durch das Vorhandensein zweier Ursachen für das Zustandekommen des Gleichrichtereffektes erklären. Unterhalb einer bestimmten Spannung, wird für die Entstehung des Gleichrichtereffektes im wesentlichen die Sperrschicht verantwortlich zu machen sein. Bei höheren Spannungen, in den beobachteten Fällen also oberhalb des neutralen Punktes, wird von ausschlaggebender Bedeutung für den Gleichrichtereffekt wahrscheinlich ein anderer Vorgang im Kristall werden. Die Temperaturabhängigkeit der Lage des Umkehrpunktes und seine Verschiebung nach niederen Spannungen bei hohen Temperaturen würde unter dieser Annahme bedeuten, daß bei steigender Temperatur die Sperrschichtkomponente des Gleichrichtereffektes vermindert wird. Da nun der Einfluß der Quarzschicht sich bei höheren Temperaturen jedenfalls vermindern muß, wegen ihrer stärkeren Leitfähigkeit, so erscheint die Annahme, daß der Gleichrichtereffekt bei niederen Spannungen im wesentlichen ein Sperrschichteffekt ist, berechtigt. Für die Annahme spricht fernerhin die Tatsache, daß bei abgeätzten Kristallen keine Stellen gefunden wurden, bei denen eine Umkehr des Gleichrichtereffektes vorhanden ist. Man sieht also, daß der Kristallgleichrichtereffekt bei SiC wahrscheinlich nicht auf einem einzigen Vorgang beruht, sondern daß mehrere Parallelvorgänge vorhanden sind, die sich zum Teil überdecken. Zur Erläuterung sei nochmals eine Stromspannungscharakteristik gegeben (Fig. 7). Der Stromdurchschlag erfolgte bei der wiedergegebenen Meßreihe bei 75 Volt. Nach dem Durchschlag sank die am Kristall liegende Spannung auf 2 Volt. Bei weiterer Erhöhung war zunächst bis zu einer Spannung von etwa 3 Volt eine geringe gleichgerichtete Komponente im Sinne Kristallspitze-Kristall nachweisbar, dann trat ein neutraler Punkt ein und schließlich verlief der Effekt in umgekehrter Richtung. Die Erklärung dieses Charakteristikverlaufs wäre nach obiger Annahme folgende. Nach

1) Szekely de Doba, Wiener Ber. 1918. S. 719.

dem Durchschlag bis zu der Spannung von 3 Volt macht sich noch ein gewisser Einfluß der Sperrschicht bemerkbar, so daß der Sperrschichtgleichrichtereffekt überwiegt. Bei 3 Volt, also beim

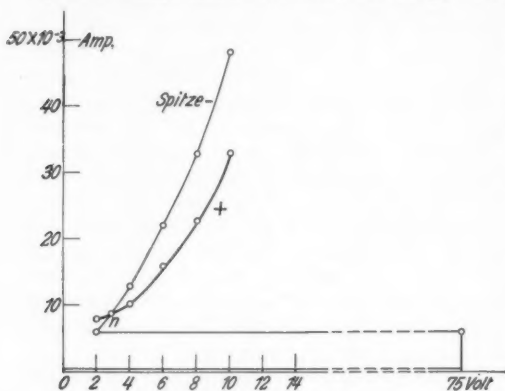


Fig. 7. Schwellwertmessung

effektes gesagt. An SiC-Kristallen treten an der Kontaktspitze, sofern diese Kathode ist, die von Lossew zuerst unter-

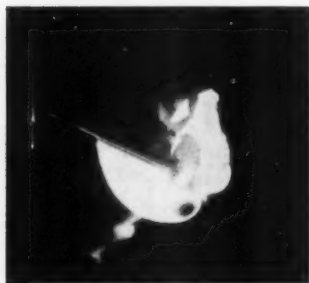


Fig. 8. Leuchterscheinung an der Kathode

suchten Leuchterscheinungen auf, die ebenfalls im Zusammenhang mit der Gleichrichterwirkung stehen müssen.¹⁾ Fig. 8 zeigt diese Leuchterscheinung. Der Gleichrichtereffekt nach dem Umkehrpunkt tritt um so ausgeprägter auf, je stärker die Leuchterscheinung ist. Das Leuchten erstreckt sich gewöhnlich in weitem Umkreis um die Kontaktspitze, es ist auch bei abgeätzten Kristallen zu beobachten. Bei solchen Kristallen wurde durch systematisches Ab-

tasten der leuchtenden Stelle gefunden, daß der Spannungsabfall in dieser Leuchtschicht sehr gering ist, daß also die leuchtende Schicht eine Schicht hoher

neutralen Punkt, sind die Größen beider Effekte gleich, und schließlich bei höheren Spannungen überwiegt der dem Sperrschichtgleichrichtereffekt entgegengesetzte.

Es sei kurz noch folgendes über das Zustandekommen dieses zweiten

Gleichrichtereffektes gesagt. An SiC-Kristallen treten an der Kontaktspitze, sofern diese Kathode ist, die von Lossew zuerst unter-

suchten Leuchterscheinungen auf, die ebenfalls im Zusammenhang mit der Gleichrichterwirkung stehen müssen.¹⁾ Fig. 8 zeigt diese Leuchterscheinung. Der Gleichrichtereffekt nach dem Umkehrpunkt tritt um so ausgeprägter auf, je stärker die Leuchterscheinung ist. Das Leuchten erstreckt sich gewöhnlich in weitem Umkreis um die Kontaktspitze, es ist auch bei abgeätzten Kristallen zu beobachten. Bei solchen Kristallen wurde durch systematisches Ab-

1) O. W. Lossew, *Phil. Mag.* 6. S. 1024. 1928; *Phys. Ztschr.* 30. S. 920. 1929; B. Claus, *Phys. Ztschr.* 31. S. 360. 1930; *Ann. d. Phys.* [5] 11. S. 331. 1931.

Leitfähigkeit
Abtastfläche
ein Umstärker
barter wohl
Leitbahnen
hinein leicht
bestehen
dieser man
sches komm
richte

Leitbahnen
Einschleichen
der Kathode
führen
feineren
fähig
nicht
größere
ja viel
zusagen
nung
Hierarchia
Kristalle

kommen
nicht
auf
Ursachen
der Spannung
Effekte
die oft
ein

Leitfähigkeit darstellt. Weiterhin wurde durch systematisches Abtasten solcher abgeätzten Kristalle gefunden, daß auf der Oberfläche des Kristalls eine Anzahl Punkte existieren, an denen ein besonders starker Strom durch den Kristall fließt, der unter Umständen um mehrere 10 Potenzen größer war, als an benachbarten Stellen. Das Vorhandensein dieser Punkte kann man wohl darauf zurückführen, daß sich von diesen Stellen aus Leitbahnen in den Kristall hinein erstrecken, die vielleicht aus Metallfremdkörpern bestehen. Unter Zuhilfenahme dieser beiden Tatsachen kann man sich folgendes schematisches Bild von dem Zustandekommen der zweiten Gleichrichterkomponente machen.

Eine große Anzahl der Leitbahnen B münden in die Einschlussschicht E , sofern der Kristall mit ihr auf großer Fläche Kontakt hat. Sicher führen aber nur wenig oder gar keine derartigen Leitbahnen zur feinen Kontaktspitze S (Fig. 9). Wenn die Schicht hoher Leitfähigkeit L , die sich durch die Leuchterscheinung anzeigt, nicht vorhanden ist, ist also der Widerstand des Kristalls größer, als beim Auftreten des Leuchtens, denn dann münden ja viele Leitbahnen in die Schicht hoher Leitfähigkeit, die sozusagen diese Leitbahnen parallel schließt. Die Leuchterscheinung ist nur dann vorhanden, wenn die Spitze negativ ist. Hieraus ist aber erklärlich, daß der spezifische Widerstand des Kristalls größer sein muß, wenn die Spitze positiv ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Das Zustandekommen des Gleichrichtereffektes an Carborundkristallen ist nicht auf eine Ursache zurückzuführen, sondern mindestens auf zwei, und zwar werden sich die beiden Wirkungen dieser Ursachen überschneiden. Bei niederen Spannungen überwiegt der Sperrschichteffekt, bei höheren der Volumeneffekt. Beide Effekte sind entgegengesetzt gerichtet und hieraus erklärt sich die Existenz von Schleifencharakteristiken und überhaupt die oft beobachtete Tatsache, daß an manchen Stellen des Kristalls ein entgegengesetzter Gleichrichtereffekt vorhanden ist.

Zusammenfassung

Es werden bei den Stromspannungscharakteristiken am Carborunddetektor Spannungsschwellwerte festgestellt, bei denen

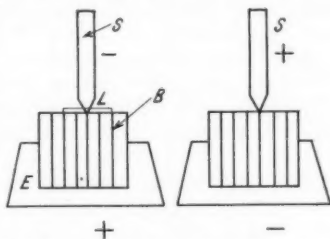


Fig. 9. Detektorkristallschaltskizze

ein spontaner Stromanstieg einsetzt. Diese Schwellwerte werden durch das Vorhandensein einer Quarzsperrschicht erklärt, die bei den betreffenden Spannungen durchschlagen wird.

Durch systematisches Abtasten der Kristalloberfläche werden für die ganze Oberfläche diese Durchschlagsspannungen ermittelt.

Aus den jeweiligen Durchschlagsspannungen und aus der bekannten Durchschlagsspannung von Quarz wird die Dicke der Sperrschicht zu etwa 10^{-5} cm berechnet. Desgleichen werden Niveaubilder gezeichnet.

Die Abnahme der Sperrschichtdicke beim Abätzen mit Flußsäure wird in Abhängigkeit der Abätzdauer durch systematisches Abtasten der Kristalloberfläche festgestellt.

Nach völliger Abätzung der Sperrschicht wird diese durch Glühen des Kristalls wieder künstlich erzeugt.

Bei den Charakteristikaufnahmen wird an manchen Oberflächenstellen eine Umkehr des Gleichrichtereffektes festgestellt. Die Stromspannungscharakteristik an solchen Punkten ergibt, daß bei bestimmten Spannungen der Gleichrichtereffekt verschwindet, bei höheren Spannungen seine Richtung ändert, so daß wieder der normale Gleichrichtereffekt auftritt. Es wird festgestellt, daß dieser neutrale Punkt sich mit wachsender Temperatur nach niedrigeren Spannungen hin verschiebt.

Auf Grund der Beobachtungen und Meßresultate wird das Zustandekommen der Gleichrichterwirkung an Carborundum auf zwei Ursachen zurückgeführt. 1. Auf die Sperrschicht. 2. Auf Vorgänge im Innern des Kristalls, die sich durch das Auftreten von Leuchterscheinungen bemerkbar machen. Beide Effekte verlaufen entgegengesetzt, aus dem jeweiligen Überwiegen des einen oder anderen, wird die oft beobachtbare Richtungsumkehr des Gleichrichtereffektes erklärt.

Hrn. Prof. G. Hoffmann möchte ich an dieser Stelle für seine stete Teilnahme an dem Fortgang der Arbeit und die ausgiebige Bereitstellung der Institutsmittel meinen herzlichsten Dank aussprechen. Desgleichen danke ich Hrn. Prof. A. Smekal für sein wohlwollendes Interesse. Hr. cand. phys. P. Specht war mir bei der Ausführung der Messungen, die von ihm fortgesetzt werden, behilflich. Auch ihm sage ich meinen allerbesten Dank. Schließlich danke ich den Deutschen Carborundumwerken für die in freundlicher Weise zur Verfügung gestellten Kristalle.

(Eingegangen 4. Mai 1932)

eben
samm
Pote
mit
Die
Kom
der S
lasse

(I)

wobe
steh

(Ia)
das

findl
Eben
bilde
Rou

(II)

wobe
dinat
sind.

M. L.
Phys.

Über die Bewegung von Wirbeln in einem einseitig begrenzten Kanal

Von A. Kneschke

(Mit 10 Figuren)

Die Bewegung eines einzelnen Wirbelpunktes in einem ebenen, endlichen oder ins Unendliche reichenden, einfach zusammenhängenden Gebiete, das von einer ruhenden oder in Potentialbewegung befindlichen Flüssigkeit erfüllt ist, kann mit Vorteil durch die *Routhsche Funktion*¹⁾ beschrieben werden. Die Bedeutung dieser Stromfunktion liegt darin, daß sich die Komponenten der Bahngeschwindigkeit eines freien Wirbels an der Stelle $\zeta = \alpha + i\beta$ des Gebietes T_0 in der Form schreiben lassen:

$$(I) \quad \begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\partial \chi_0(\alpha, \beta)}{\partial \beta} \\ \frac{d\beta}{dt} = -\frac{\partial \chi_0(\alpha, \beta)}{\partial \alpha}, \end{cases}$$

wobei unter $\chi_0(\alpha, \beta)$ eben die Routhsche Funktion zu verstehen ist.

Man erkennt sofort in

$$(Ia) \quad \chi_0(\alpha, \beta) = \text{const}$$

das Bahnintegral.

Um nun aus den Bewegungsgleichungen des in T_0 befindlichen Wirbels in einem anderen Gebiete T der komplexen Ebene $z = a + ib$ die Bewegung des Wirbels (a, b) zu finden, bildet man das Gebiet T konform auf das Gebiet T_0 ab. Die Routhsche Stromfunktion für T lautet dann:

$$(II) \quad \chi(a, b) = \chi_0(\alpha, \beta) - \frac{\mu}{2} \lg \left| \frac{dz}{d\zeta} \right|,$$

wobei α und β auf der rechten Seite durch die neuen Koordinaten a, b der Abbildungsfunktion entsprechend zu ersetzen sind. Es gilt dann die zu (I) analoge Beziehung:

1) E. J. Routh, Proc. of the Lond. Math. Soc. **12**. S. 73—78. 1880/81; M. Lagally, Math. Ztschr. **10**. S. 231. 1921; A. Kneschke, Ann. d. Phys. [5] **9**. S. 905 u. 916. 1931.

$$(III) \quad \begin{cases} \frac{da}{dt} = \frac{\partial \chi(a, b)}{\partial b} \\ \frac{db}{dt} = -\frac{\partial \chi(a, b)}{\partial a} \end{cases}.$$

Das Bahnintegral ist dann wiederum

$$(IIIa) \quad \chi(a, b) = \text{const.}$$

Um die Ruhelagen des Wirbels zu finden, muß man setzen:

$$\begin{aligned} \chi_b &= \chi_a \frac{\partial \alpha}{\partial b} + \chi_\beta \frac{\partial \beta}{\partial b} = 0 \\ \chi_a &= \chi_a \frac{\partial \alpha}{\partial a} + \chi_\beta \frac{\partial \beta}{\partial a} = 0. \end{aligned}$$

Da die Determinante $\frac{\partial(\alpha, \beta)}{\partial(a, b)}$ nicht verschwindet, werden beide Gleichungen nur befriedigt, wenn

$$(IV) \quad \chi_a = \chi_\beta = 0,$$

d. h. der geometrische Ort für alle die Punkte der Kurvenschar

$$\chi_0(\alpha, \beta) - \frac{\mu}{2} \lg \left| \frac{dz}{dz} \right| = \text{const}$$

in der ζ -Ebene, für welche $\chi_a = \chi_\beta = 0$, ist das Bild der Ruhkurve in der z -Ebene, die durch

$$(V) \quad \begin{cases} \chi_a = 0 \\ \chi_b = 0 \end{cases}$$

festgelegt ist.

Diese Betrachtungen sollen im folgenden dazu dienen, die Bahnen eines Wirbels und eines symmetrischen Wirbelpaares in einem im Endlichen einseitig begrenzten, von zwei parallelen Wänden gebildeten Kanal (Fig. 1) zu untersuchen. Dabei soll eine zusätzliche Strömung der Flüssigkeit aus dem Kanal in das Außengebiet zugelassen werden.

Die Abbildung dieses einseitig begrenzten Kanals von der Breite 2π auf einen von zwei unbegrenzten Parallelen ge-

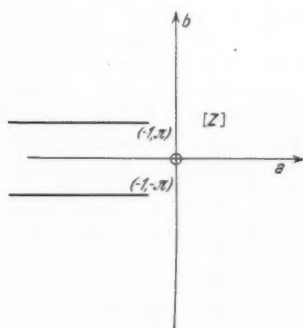


Fig. 1

bildet
Funk
(VI)

b = 0

und a
Ähnl

Kana
Kana
thode
Spieg
solch
daß
Poter

$\Omega =$

23. A
mik,

bildeten Kanal derselben Breite wird geleistet durch die Funktion¹⁾

$$(VI) \quad \begin{aligned} z &= \zeta + e^{\zeta} \\ a &= \alpha + e^{\alpha} \cos \beta \\ b &= \beta + e^{\alpha} \sin \beta. \end{aligned}$$

Bei dieser Abbildung geht die Gerade $\beta = 0$ in die Gerade $b = 0$ über; die Gerade $\beta = \pi$ liefert das zwischen $a = -\infty$

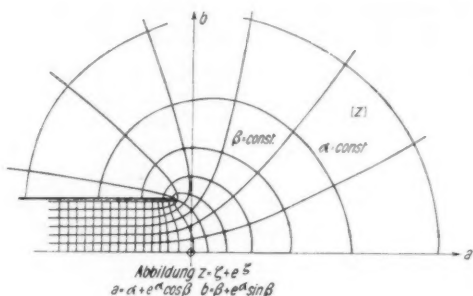


Fig. 2

und $a = -1$ in sich selbst zurücklaufende Geradenstück $b = \pi$. Ähnliches gilt für $\beta = -\pi$ (Fig. 2).

Bewegung eines Wirbels und eines Wirbelpaares in einem von zwei Parallelen begrenzten Kanal

Befindet sich der Wirbel mit dem Moment μ in einem Kanal von der Breite 2π an der Stelle ζ_0 , so ist es, um die Kanalwände Stromlinien werden zu lassen, nach der Methode der Spiegelbilder nötig, an den Stellen $\zeta_0 + 4i\pi n$ Spiegelwirbel von gleichem, an den Stellen $\zeta_0 + 2i\pi(2n-1)$ solche von entgegengesetztem Moment anzubringen (Fig. 3), so daß man für einen beliebigen Aufpunkt ζ das komplexe Potential anschreiben kann:

$$\Omega = -i\mu \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lg(\zeta - \zeta_0 - 4ni\pi) + i\mu \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lg(\zeta - \zeta_0 - 2(2n-1)i\pi).$$

1) H. Helmholtz, Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. z. Berlin 23. April 1868. S. 215—228; ferner H. Lamb, Lehrbuch d. Hydrodynamik, Berlin 1907. S. 91.

Hieraus erhält man für die komplexe Geschwindigkeit des Wirbels in ζ_0^1), wenn man außerdem eine Translationsströmung überlagert:

$$\left. \frac{d\Omega}{d\zeta} \right|_{\zeta=\zeta_0} = u_0 + \frac{\mu}{\beta} \sum_1^{\infty} \frac{1}{1 - \frac{(2n-1)^2\pi^2}{\beta^2}} = u_0 - \frac{\mu}{4} \operatorname{tg} \frac{\beta}{2},$$

so daß die Wirbelbahnen in einem derartig durchströmten Kanal entsprechend (I) und (Ia) durch die Routhsche Funktion

$$(1) \quad \chi_0(\alpha, \beta) = u_0 \beta + \frac{\mu}{2} \lg \cos \frac{\beta}{2} = \text{const}$$

dargestellt werden können. Der Wirbel bewegt sich also parallel zu den Wänden des Kanals mit einer Geschwindigkeit,

die von seiner Entfernung von den Wänden abhängig ist.²⁾

Obwohl man aus dem Vorhergehenden die Bewegung eines symmetrischen Wirbelpaares in einem Kanal der Breite 4π durch Zusammenfassung des Wirbels in ζ_0 mit dem ihm zunächst liegenden Spiegelwirbel und durch Fortlassen der die Wirbel trennenden Wand beschreiben kann, so ist es für die später vorzunehmende Abbildung auf den begrenzten Kanal der

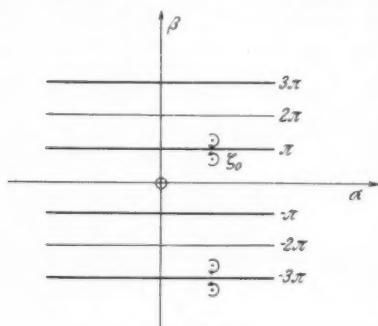


Fig. 3

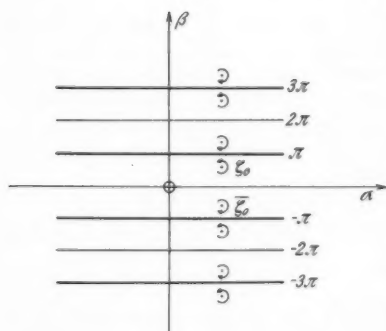


Fig. 4

1) Bei der Summierung derartiger Reihen vergleiche man: H. Burkhardt, *Algebraische Analysis*. Leipzig 1913. S. 190/91.

2) Ähnliche Betrachtungen sind ausgeführt worden von M. Lagally: *Berichte d. Bayr. Akad. d. Wissensch.* 1914. S. 394ff. Hier befindet sich auch eine Diskussion der Bewegungsgleichungen.

Breite 2π von Vorteil, die Routhsche Funktion für die Bewegung eines Wirbelpaares in einem unendlich langen Kanal von der Breite 2π aufzustellen. — Mit Hilfe der Methode der Spiegelbilder (Fig. 4) erhält man als komplexes Potential des Wirbelpaares ($\zeta_0, \bar{\zeta}_0$):

$$\Omega = -i\mu \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lg(\zeta - \zeta_0 - 2n i\pi) + i\mu \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lg(\zeta - \bar{\zeta}_0 - 2n i\pi).$$

Hieraus findet man für die komplexe Geschwindigkeit des Wirbels in ζ_0 , wenn man außerdem eine Translationsströmung u_0 überlagert:

$$\frac{d\Omega}{d\zeta} \Big|_{\zeta=\zeta_0} = u_0 + \frac{\mu}{2\beta} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 - \frac{n^2 \pi^2}{\beta^2}} \right) = u_0 + \frac{\mu}{2} \cotg \beta,$$

so daß die Wirbelbahnen in einem derartig durchströmten Kanale dargestellt werden durch:

$$(2) \quad x_0(\alpha, \beta) = u_0 \beta + \frac{\mu}{2} \lg \sin \beta = \text{const.}$$

Man erkennt hieraus, daß das Wirbelpaar sich parallel zu den Kanalwänden bewegt; es ruht im strömungsfreien Kanale, wenn die Wirbel von den Wänden um ein Viertel der Kanalbreite entfernt sind.

Bewegung eines Wirbels in einem einseitig begrenzten Kanal

Die Routhsche Funktion (1) ist nunmehr der Helmholtzschen Abbildung (VI.) zu unterwerfen, wobei entsprechend (II.) das von der Abbildungsfunktion abhängige logarithmische Zusatzglied zu beachten ist. Man erhält dann nach kurzer Umrechnung für die Routhsche Funktion in der z -Ebene:

$$(3) \quad x = u_0 \beta + \frac{\mu}{2} \lg \cos \frac{\beta}{2} + \frac{\mu}{4} \lg(1 + 2e^\alpha \cos \beta + e^{2\alpha}),$$

wobei nach (VI.) die Koordinaten α und β der ζ -Ebene durch die entsprechenden der z -Ebene zu ersetzen sind.

Die Bildpunkte der Ruhelagen der z -Ebene in der ζ -Ebene liegen, wenn man für diesen Fall nach (IV.) die Verträglichkeitsbedingungen aufstellt, auf der Kurve:

$$(4) \quad -\cos \beta = e^\alpha.$$

Das Verhältnis $\frac{4u_0}{\mu}$, das zu den verschiedenen Lagen des Wirbels auf dieser Kurve gehört, berechnet sich dann zu:

$$(5) \quad \frac{4u_0}{\mu} = \operatorname{tg} \frac{\beta}{2} - 2 \cotg \beta.$$

Da β für alle Punkte von (4) nur zwischen $\pm \frac{\pi}{2}$ und $\pm \pi$ liegen kann (Fig. 5), so folgt aus (5), daß nur solche Wirbel

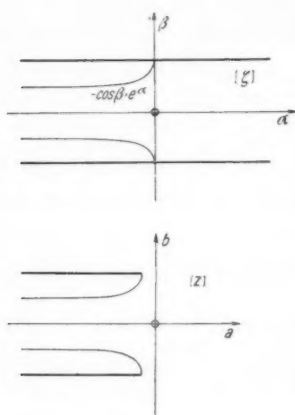


Fig. 5

auf der oberen Kurve zur Ruhe kommen können, deren Wirbelstärken μ -Werte zwischen 0 und $4u_0$ durchlaufen, während alle, die auf der unteren Kurve ruhen, ein Wirbelmoment zwischen 0 und $-4u_0$ haben müssen. Im Negativ-Unendlichen bei $\beta = b = 2 \arctg \frac{4u_0}{\mu}$ befindet sich außerdem eine Ruhelage, und zwar für jeden Wert von $\frac{4u_0}{\mu}$. Wirbel mit einem Momentenwert, der außerhalb der Intervalle $(0, +4u_0)$ und $(0, -4u_0)$ liegt, kommen im Endlichen niemals zur Ruhe, sondern überwinden die Strömung und durchlaufen den Kanal vollständig. Ist insbesondere

$u_0 = 0$, so ist im Endlichen kein Ruhepunkt vorhanden. Erst im Negativ-Unendlichen in der Kanalmitte kommt der Wirbel zur Ruhe.

Außerhalb des Kanals haben alle Bahnkurven $\chi = C$ horizontale Asymptoten, und zwar bei

$$b = B = \pm \pi \pm 2e^{\frac{2C}{\mu}} \mp \frac{2u_0\pi}{\mu},$$

wie sich ergibt, wenn man in (3) entsprechend der Abbildungsfunktion e^α durch $\frac{b-\beta}{\sin \beta}$ und β durch $\pm \pi$ ersetzt. Für $\alpha = -\infty$ und $\beta = b = B$ folgt aus (3):

$$u_0 B + \frac{\mu}{2} \lg \cos \frac{B}{2} = C.$$

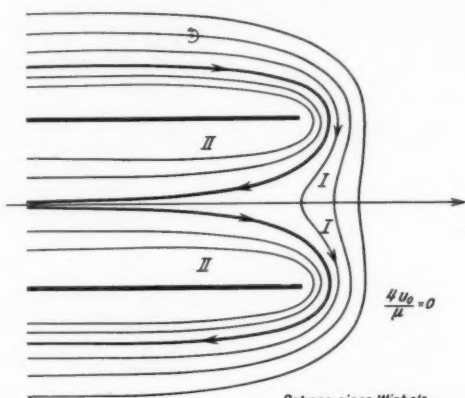
Da diese Funktion bei $B = 2 \operatorname{arctg} \frac{4u_0}{\mu}$ ein Maximum für C hat mit dem Wert:

$$C_0 = 2u_0 \operatorname{arctg} \frac{4u_0}{\mu} - \frac{\mu}{4} \lg \left[1 + \left(\frac{4u_0}{\mu} \right)^2 \right],$$

haben im Kanalinneren die Bahnkurven nicht ausnahmslos Asymptoten. Je nachdem in (3):

$$C \leq C_0,$$

sind für die Bahnen keine, eine oder zwei Asymptoten vorhanden. Für den speziellen Fall $u_0 = 0$ erkennt man hieraus



Bahnen eines Wirbels
in einem einseitig begrenzten Kanale

Fig. 6a

sofort die zur Kanalachse symmetrische Lage aller dieser Asymptoten.

In den Figg. 6a, b, c sind die Wirbelbahnen für drei verschiedene Werte von $4u_0/\mu$ dargestellt; für $\frac{4u_0}{\mu} = 0$ oder $u_0 = 0$, für $\frac{4u_0}{\mu} < 1$ oder $\mu > 4u_0$ und für $\frac{4u_0}{\mu} > 1$ oder $\mu < 4u_0$.

Ist das Wirbelmoment so groß, daß die translatorische Strömung in ihrer Wirkung auf den Wirbel zu vernachlässigen ist (Fig. 6a), so entstehen zwei Gebiete verschiedener Bahntypen. Im Gebiet I, das von Wirbeln durchströmt wird, die ihres großen Abstandes von den Kanalwänden wegen nur unter geringem Einfluß dieser Wände stehen, bewegt sich ein positiv

drehender Wirbel mehr oder weniger ins Innere des Kanales, um dann zu wenden und schließlich die andere Wand zu umlaufen. Die Bahnen innerhalb der stark ausgezogenen Grenzkurve zerfallen in zwei getrennte Äste; der Wirbel wird durch die Kanalwand, die er umfließt, so stark beeinflusst, daß er die andere Wand nicht umströmen kann. Im Negativ-Unendlichen kommt er schließlich in der Mitte des Kanales zur Ruhe.

Für schwächere Wirbel (Fig. 6b) ist — abgesehen von der eintretenden Unsymmetrie der Bahnen — das Strömungsbild dasselbe. Die Grenzkurve der beiden Gebiete I und II hat

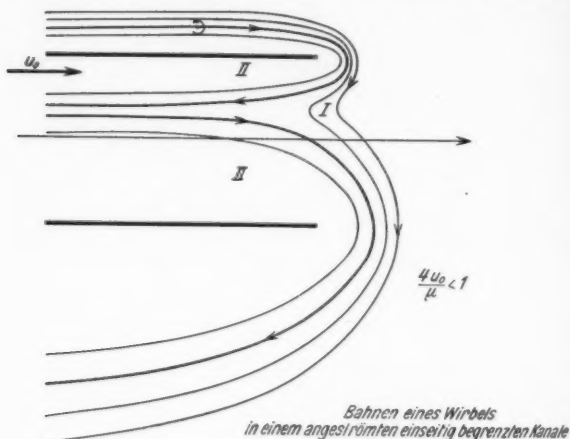


Fig. 6b

eine horizontale Asymptote in der oberen Hälfte des Kanales. Ist insbesondere $\frac{4u_0}{\mu} = 1$, so liegt diese Asymptote im Abstand ein Viertel der Kanalbreite von der oberen Wand.

Für Wirbelstärken $\mu < 4u_0$ (Fig. 6c) wird das Kurvenbild wesentlich vielgestaltiger. Die Grenzkurve erhält einen Doppelpunkt als bedingt stabilen Ruhepunkt des Wirbels¹⁾ auf der Ruhekurve (Fig. 5), der um so tiefer im Inneren des Kanales liegt, je größer das Wirbelmoment ist. Für $\mu = 4u_0$ würde er bei $a = -\infty$, $b = \frac{\pi}{2}$ liegen; für noch größere Wirbelstärken verschwindet er völlig, wie man aus den Figg. 6a, b ersieht.

1) A. Kneschke, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 905. 1931.

Die erwähnte Grenzkurve läßt als Doppelpunktkurve die Bahnen in drei Typen zerfallen. Die aus großer Entfernung von der Kanalwand kommenden Wirbel (Gebiet I) tauchen ein Stück in die Kanalöffnung, um wieder umzukehren und die andere Wand zu umlaufen. Im Gegensatz hierzu bewegen sich die wandnahen Wirbel (Gebiet II) um die einzelne Kanalwand. Im Gebiet III kehren die durch die Strömung mitgerissenen Wirbel vor dem Ruhepunkte um, und laufen wiederum asymptotisch ins Negativ-Unendliche zurück, ohne den Außenraum des Kanals jemals erreicht zu haben. Der Grund hierfür ist

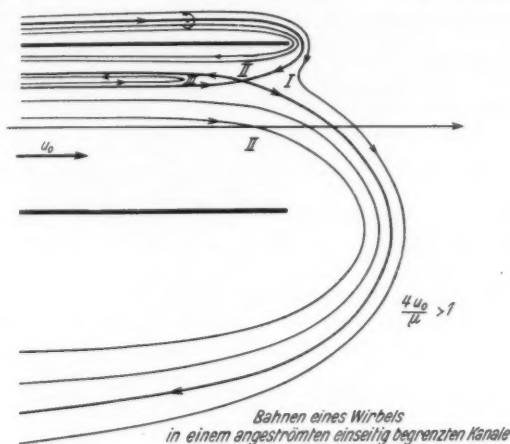


Fig. 6c

darin zu suchen, daß sie durch die Strömung unmittelbar vor dem Ruhepunkte näher an die obere Wand gespült und durch den dadurch bedingten größeren Einfluß dieser Wand zur Umkehr gezwungen werden. Bei $a = -\infty$ und $b = 2 \arctg \frac{4u_0}{\mu}$, d. h. für diesen Fall bei $b > \frac{\pi}{2}$ liegt der Wirbel ebenfalls in Ruhe.

Bewegung eines Wirbelpaares in einem einseitig begrenzten Kanal

Die mit Hilfe von (VI) abzubildende Routhsche Funktion lautet:

$$(6) \quad \chi = u_0 \beta + \frac{\mu}{2} \lg \sin \beta + \frac{\mu}{4} \lg (1 + 2 e^a \cos \beta + e^{2a}).$$

Durch Differentiation findet man als geometrischen Ort für die Ruhelagen des Wirbelpaares wiederum:

$$(7) \quad -\cos \beta = e^a,$$

wobei zwischen der Wirbelstärke μ und der Translationsgeschwindigkeit u_0 für einen bestimmten Ruhepunkt dieser Kurve die Beziehung gilt:

$$(8) \quad \frac{u_0}{\mu} = -\cotg \beta.$$

Da β für alle Lagen auf der Kurve (7) nur die Werte $\pm \frac{\pi}{2}$ bis $\pm \pi$ durchläuft, so werden nach (8) nur solche Wirbelpaare Ruhelagen finden, deren Wirbelmoment für den oberhalb der Symmetrieachse gelegenen Wirbel positiv ist; Wirbelpaare mit entgegengesetztem Drehsinn zeigen demnach keine Ruhepunkte. Für $a = -\infty$ ruht das Wirbelpaar ohne Rücksicht auf seinen Drehsinn bei $b = B = \pm \operatorname{arccotg} \left(\frac{-2u_0}{\mu} \right)$. Ver-

schwindet die aufgeprägte Strömung u_0 , so wird $B = \pm \frac{\pi}{2}$; d. h. ein Wirbelpaar in einem nach beiden Richtungen ins Unendliche gehenden Kanales ruht dann, wenn die Teilwirbel um ein Viertel der Kanalbreite von den Wänden entfernt sind.

Außerhalb des Kanales haben die Bahnkurven horizontale Asymptoten, und zwar bei:

$$b = B = \pi + e^{\frac{2}{\mu}(C - \pi u_0)},$$

$$b = B = e^{\frac{2C}{\mu}},$$

wie sich ergibt, wenn man in (6) entsprechend der Abbildungsfunktion e^a durch $\frac{b-\beta}{\sin \beta}$ und β durch π und 0 ersetzt. Für $a = -\infty$ und $\beta = b = B$ folgt aus (6):

$$u_0 B + \frac{\mu}{2} \lg \sin B = C.$$

Da diese Funktion bei $B = \operatorname{arccotg} \left(\frac{-2u_0}{\mu} \right)$ ein Maximum für C hat mit dem Wert:

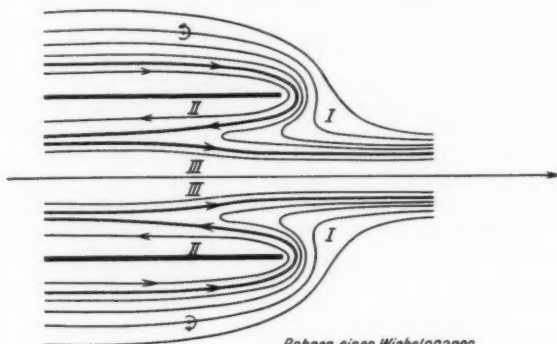
$$C_0 = u_0 \operatorname{arccotg} \left(\frac{-2u_0}{\mu} \right) - \frac{\mu}{4} \lg \left(1 + \left(\frac{2u_0}{\mu} \right)^2 \right),$$

haben im Kanalinneren die Bahnkurven nicht ausnahmslos Asymptoten. Je nachdem in (6):

$$C \gtrless C_0,$$

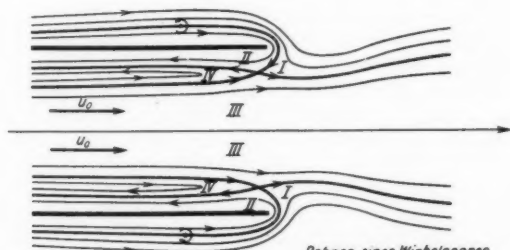
sind für die Bahnen keine, eine oder zwei Asymptoten vorhanden. Für den speziellen Fall $u_0 = 0$ verschwindet C_0 ; die Asymptoten der Bahnen, die vollständig im Außenraum verlaufen, liegen bei:

$$B = \pi + e^{\frac{2C}{\mu}} \quad \text{und} \quad B = e^{\frac{2C}{\mu}}.$$



Bahnen eines Wirbelpaares
in einem einseitig begrenzten Kanale

Fig. 7a



Bahnen eines Wirbelpaares
in einem angeströmten einseitig begrenzten Kanale

Fig. 7b

In den Fig. 7a, b sind die Bahnen eines symmetrischen Wirbelpaares ohne und mit translatorischer Kanalströmung dargestellt.

Beim Fehlen einer Translationsströmung kommt das Wirbelpaar im Endlichen niemals zur Ruhe; nur bei $a = -\infty$ und $b = \pm \frac{\pi}{2}$ ist eine Ruhelage vorhanden. Im Gebiet I ver-

laufen die Bahnen wandferner Wirbelpaare; die Tiefe ihres Eindringens in den Kanal ist wiederum abhängig von ihrer Entfernung von den Kanalwänden. Wandnahe Wirbelpaare umlaufen beide Wände und kehren nie in den Außenraum zurück (Gebiet II). Wirbelpaare des Gebietes III werden — annähernd von den Wänden unbeeinflusst — durch den Kanal getrieben und treten symmetrisch zur Kanalachse in den Außenraum. Die stark ausgezogene Grenzkurve läßt die Aufteilung in diese drei Gebiete deutlich erkennen.

Ist aber eine Kanalströmung vorhanden, so erhält die Grenzkurve einen Doppelpunkt als bedingt stabilen Ruhepunkt. Außer den drei vorher ausführlich geschilderten Bahntypen treten noch im Gebiet IV Umkehrbahnen auf, die ihre Ursache in der aufgeprägten Strömung und der Nähe der Wand haben. Für sehr starke Wirbelpaare werden die Ruhepunkte auf den beiden Ruhekurven weiter ins Innere des Kanales verschoben. Für $u_0 = 0$ oder $\mu = \infty$ liegen sie schließlich bei $a = -\infty$ und $b = \pm \frac{\pi}{2}$.

Dresden, im Juni 1932.

(Eingegangen 28. Juni 1932)

Mate
Magn
bilden
näher
hinter
als d
Dreh
ander
sich
Wink

sich
unab
Maxi
folgte
Wei
bei d
auch
Gan

wie
sinns

hom
wurd
Sche
Vorh

weite

Über drehende Hysterese

Von Jürgen v. Harlem

(Mit 11 Figuren)

§ 1. Problemstellung und Meßmethode

Dreht sich eine Kreisscheibe aus einem ferromagnetischen Material um ihre Achse in einem konstanten homogenen Magnetfeld, dessen Richtung parallel der Scheibenebene ist, so bilden Feldvektor \mathfrak{H} und Magnetisierungsvektor \mathfrak{J} einen stationären Winkel ψ^{st} miteinander, derart, daß die Magnetisierung hinter der Feldrichtung einherhinkt. Diese Erscheinung wird als drehende Hysterese (dr. H.) bezeichnet. Wechselt man die Drehrichtung der Scheibe, so wird \mathfrak{J} relativ zu \mathfrak{H} nach der anderen Seite abgelenkt. Die stationäre Endlage unterscheidet sich also von der stationären Anfangslage relativ zu \mathfrak{H} um den Winkel $2\psi^{\text{st}}$.

Aus den Untersuchungen von Gans und Loyarte¹⁾ ergab sich erstens, daß ψ^{st} von der Winkelgeschwindigkeit der Scheibe unabhängig ist und als Funktion der Induktion \mathfrak{B} über ein Maximum hinweg sich asymptotisch der Null nähert. Zweitens folgte auch der Energieverlust in seiner Abhängigkeit von \mathfrak{B} . Weiss und Planer²⁾ maßen nach anderer Methode nur den bei der Drehung auftretenden Energieverlust und fanden, daß auch er ein Maximum in seiner Abhängigkeit von \mathfrak{B} hat, was Gans und Loyarte bestätigten.

Es soll das Ziel dieser Untersuchung sein, festzustellen, wie sich der Winkel ψ der dr. H. bei Umkehrung des Drehsinns von der einen in die andere Endlage hinein dreht.

Zu diesem Zweck wurde die Scheibe festgehalten und das homogene Magnetfeld um die Scheibe herumgedreht. Gemessen wurde das mechanische Drehmoment D um die Achse der Scheibe vom Volumen v . Ist \mathfrak{H}_0 das äußere Magnetfeld ohne Vorhandensein der Scheibe, also

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 - N \mathfrak{J}$$

1) R. Gans u. R. Loyarte, Arch. f. Elektrotechn. 3. S. 139. 1915.

2) P. Weiss u. V. Planer, Journ. d. phys. 7. S. 5. 1908, hier auch weitere Literaturangaben.

das wahre Feld (N Entmagnetisierungsfaktor), so gilt

$$\mathfrak{D} = [J, \mathfrak{H}_0]v = [\mathfrak{J}, \mathfrak{H}]v,$$

so daß der Absolutwert des Drehmomentes

$$(1) \quad D = J \cdot H_0 \cdot v \cdot \sin \psi_0 = J \cdot H \cdot v \cdot \sin \psi$$

wird. Hier ist ψ_0 der Winkel zwischen \mathfrak{J} und \mathfrak{H}_0 , ψ der zwischen \mathfrak{J} und \mathfrak{H} .

Aus (1) folgt, was wir später gebrauchen werden,

$$(1a) \quad H_0 \sin \psi_0 = H \sin \psi.$$

Da $H < H_0$ ist, so ist $\psi_0 < \psi$. Zur Messung wurde die Scheibe S an einer Messingachse AA' befestigt, die sich in den Lagern eines Messinggestelles G drehen konnte. Die Direktionskraft wurde durch eine Feder F aus Phosphorbronze gegeben; die Ablenkung aus der Ruhelage ließ sich mittels eines auf die Achse geklebten Spiegels Sp mit Fernrohr und Skala bestimmen. Die Direktionskraft wurde dynamisch durch Beobachtung der Schwingungsdauer mit je zwei verschiedenen Zusatzmassen m bestimmt (vgl. Fig. 1).

Vorher wurde das äußere Magnetfeld \mathfrak{H}_0 ohne Vorhandensein der Scheibe in seiner Abhängigkeit von der magnetisierenden Stromstärke des benutzten Elektromagneten ballistisch ermittelt und dann ebenfalls ballistisch nach Hineinbringung der Scheibe ins Feld die zu \mathfrak{H}_0 gehörige Induktion \mathfrak{B} nach der Kommutierungsmethode bestimmt. Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors ergab die $\mathfrak{H}, \mathfrak{J}$ -Kurve.

Die Achse AA' konnte genau in die Drehachse eines großen Weiss'schen Elektromagneten der Firma Max Kohl hineinjustiert werden, der seinerseits um meßbare Winkel (Teilkreis) um seine Vertikalebene drehbar war.

Nach Einschaltung und mehrfacher Kommutierung des Magnetfeldes wurde zunächst der Magnet mehrmals blind um seine Achse um einen genügend großen Winkel, etwa 360° , hin- und hergedreht; dadurch stellte sich ein bestimmter reproduzierbarer stationärer Endwert des Winkels ψ zwischen \mathfrak{H} und \mathfrak{J} ein. Darauf wurde der Magnet in entgegengesetzter Richtung gedreht, wobei für bestimmte Drehwinkel ϑ_0 des äußeren Feldes das Drehmoment D und damit nach (1) auch ψ gemessen wurde. Nach einer bestimmten Drehung, meist 360° , wurde die Drehrichtung wieder gewechselt, ebenfalls unter Messung des Drehmomentes, bis die Ausgangsstellung wieder erreicht war. Aus (1a) ergab sich ferner das zu jedem ψ gehörige ψ_0 .

Wir führen ein festes Anfangsazimut ein. Das äußere Feld bilde mit diesem den Winkel ϑ_0 , während das wahre Feld mit dem Anfangsazimut den Winkel ϑ einschließe. Dann gilt, wie aus Fig. 2 ohne weiteres ersichtlich ist,

$$(2) \quad \vartheta - \vartheta_0 = \psi - \psi_0.$$

Unmittelbar vor Änderung der Drehrichtung (d. h. also im stationären Zustande) mögen die entsprechenden Winkel durch große Buchstaben bezeichnet werden, so daß dann also die Beziehung gilt

$$(3) \quad \Theta - \Theta_0 = \Psi - \Psi_0.$$

Uns interessiert der Winkel $\Delta\vartheta = \vartheta - \Theta$, um den sich das wahre Feld gedreht hat, während sich das äußere Feld um $\vartheta_0 - \Theta_0$ gedreht hat. Dieser ergibt sich aus (2) und (3) als

$$\Delta\vartheta = \vartheta - \Theta = (\vartheta_0 - \Theta_0) + \psi - \psi_0 - (\Psi - \Psi_0).$$

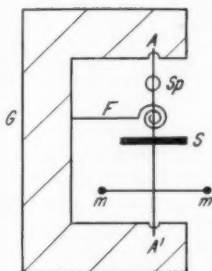


Fig. 1

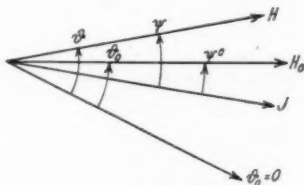


Fig. 2

Hierin ist $\vartheta_0 - \Theta_0$ direkt am Teilkreis des Elektromagneten ablesbar, ψ und ψ_0 ergeben sich nach Formel (1) und (1a) aus den gemessenen Drehmomenten, während Ψ und Ψ_0 nach denselben Gleichungen aus den Drehmomenten unmittelbar vor Änderung der Drehrichtung (das sind also die stationären Werte von ψ und ψ_0) zu ermitteln sind.

§ 2. Ergebnis der Messungen an ungehärtetem und gehärtetem Wolframstahl

Als Ferromagnetikum wurde eine Scheibe aus Wolframstahl benutzt, deren Durchmesser 1,41 cm und deren Dicke 0,0575 cm betrug. Das Volumen der Scheibe betrug also 0,0898 cm³. Der Entmagnetisierungsfaktor berechnet sich aus den Dimensionen zu $N = 0,3898$.

Der Verlauf der dr. H. wurde sowohl am ungehärteten wie am gehärteten Material untersucht.

In Fig. 3 sind die Magnetisierungskurven dargestellt.

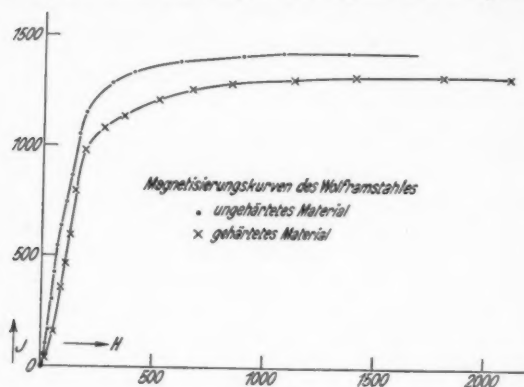


Fig. 3

In Übereinstimmung mit den oben zitierten Autoren weist der Winkel ψ^{st} der dr. H. als Funktion von \mathfrak{B} ein Maximum auf, um mit wachsender Induktion \mathfrak{B} asymptotisch zu Null zu werden.

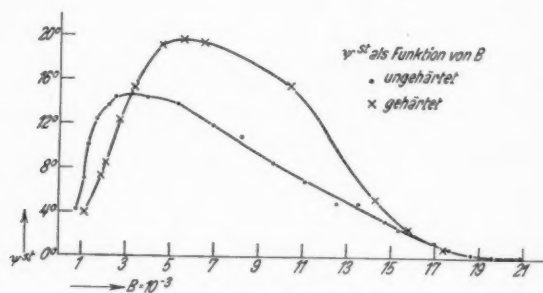


Fig. 4

Durch die Härtung verändert sich ψ^{st} derart, daß das Maximum sich in Richtung größerer Induktion verschiebt und selbst anwächst.

Die Kurven, die das Drehmoment D als Funktion des äußeren Drehwinkels ϑ_0 darstellen, sind zunächst ziemlich

glatt, beim gehärteten und ungehärteten Material analog. In Fig. 5 ist eine solche Kurve als Beispiel aufgezeichnet. Bei größeren Magnetisierungen wird jedoch der Verlauf der Kurve ein anderer. Es treten Schwankungen mit einer Periode von 180° auf, die sich dem durch die dr. H. bedingten Drehmoment überlagern. Fig. 6 stellt eine solche Messung dar (Ordinate in willkürlichen Einheiten).

Die eben erwähnten sich überlagernden Schwankungen sind offenbar durch die magnetische Inhomogenität und eventuell auch noch in geringem Maße durch eine Anisotropie des Materials erzeugt. Die Maxima und Minima dieser periodischen Schwankung liegen immer bei derselben Einstellung des äußeren Feldes, d. h. bei ein und derselben Lage einer

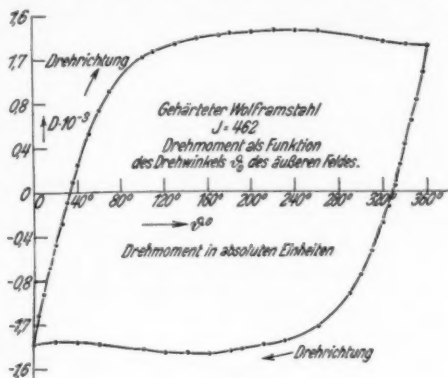


Fig. 5



Fig. 6

festen Richtung in der Scheibe relativ zum äußeren Felde. Verdreht man diese feste Richtung um einen bestimmten Winkel durch andere Einspannung der Scheibe, so verschieben sich ebenfalls die Lagen der Extremwerte, bezogen auf die Ablesemarke des äußeren Magnetfeldes, um denselben Winkel. Die Schwankungen können daher nicht von Justierfehlern der Drehachse der Meßvorrichtung gegenüber der des Elektromagneten und Inhomogenität des Magnetfeldes herrühren, da sonst die Lage

der Maxima und Minima trotz anders orientierter Einspannung der Scheibe in bezug auf das Azimut des Magnetfeldes konstant bleiben müßte. Die Lagen dieser Maxima und Minima

sind ferner von der Drehrichtung vollkommen unabhängig.

Diese periodischen Schwankungen der Drehmomente infolge der Inhomogenität der Scheibe kann man eliminieren, indem man zu jeder Abszisse ϑ_0 die Differenz ΔD der zugehörigen Ordinate bildet. Voraussetzung ist dabei, daß die Drehung so weit ausgeführt wurde, daß derjenige Teil des Drehmomentes, der der dr. H. entspricht, bereits seinen stationären

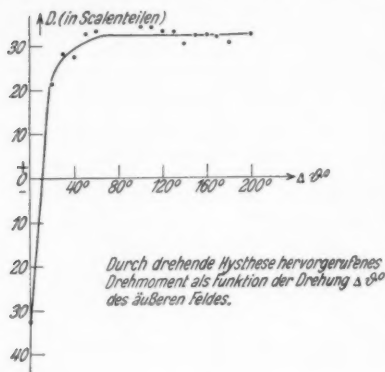


Fig. 7

Wert erreicht hat, bevor die Drehrichtung geändert wird. Dies erkennt man an dem hier angegebenen Zerlegungs-

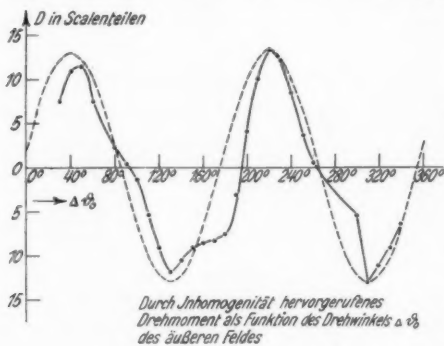


Fig. 8

Fig. 6 gehört, stellt eine so gewonnene Kurve dar.

Umgekehrt erhält man die Inhomogenität direkt als halbe Summe der zum selben ϑ_0 gehörenden Ordinate, sobald ϑ stationär geworden ist.

verfahren in die beiden Anteile des Drehmomentes (dr. H. und Inhomogenität). Subtrahiert man dann hiervon die Hälfte der stationär gewordenen Differenz $\Delta D^{\text{st}}/2$, so erhält man die Drehmomente der dr. H. als Funktion von $\Delta\vartheta_0$ und nach den angegebenen Formeln von $\Delta\vartheta$.

Fig. 7, die zu

D
mome
wie u
gewäh

verlä
stati
richt

des
mess
(mitt
und
Feld
groß
in s

Win

Dieses durch die Inhomogenität hervorgerufene Drehmoment gehorcht einigermaßen der Gleichung

$$D = A \sin(2\vartheta_0 - \alpha)$$

wie man aus Fig. 8 erkennt, in der die Sinuskurve mit passend gewählten Konstanten A und α gestrichelt eingetragen ist.

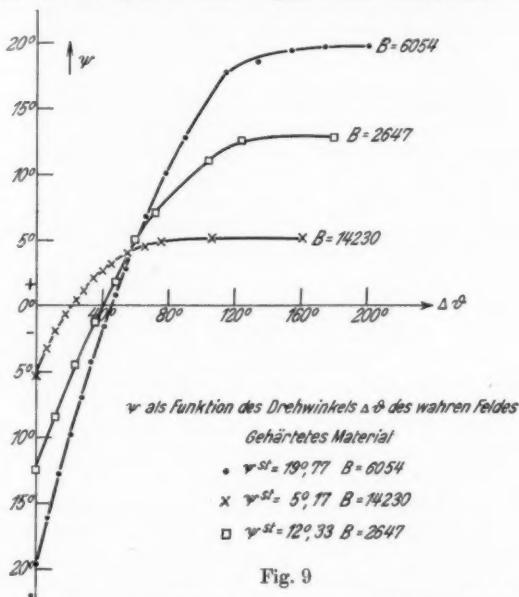


Fig. 9

Sowohl für das gehärtete wie für das ungehärtete Material verläuft das Hineindrehen des Winkels ψ von seiner einen stationären Endlage in die andere nach Änderung der Drehrichtung des Feldes analog.

In Fig. 9 ist als Beispiel dieser Übergang als Funktion des Drehwinkels $\Delta\vartheta$ des wahren Feldes \mathfrak{H} dargestellt, gemessen am gehärteten Material, einmal für ein großes ψ^{st} . (mittleres \mathfrak{B}) und einmal für ein kleines ψ^{st} . (bei einem kleinen und einem großen \mathfrak{B}). Den Kurven ist gemeinsam, daß das Feld nach Umkehrung der Drehrichtung erst um einen ziemlich großen Betrag gedreht werden muß, bis sich der Winkel ψ^{st} . in seine andere stationäre Endlage ψ^{st} . eingestellt hat.

In Fig. 10 ist der „Halbwertswinkel“ $\Delta\bar{\vartheta}$, d. h. der Winkel $\Delta\vartheta$, um den man das Feld \mathfrak{H} nach Änderung der

Drehrichtung drehen muß, bis ξ und ζ der Richtung nach zusammenfallen, aufgetragen als Funktion der Induktion \mathfrak{B} .

Diese Kurve verläuft in ihrem Typ ähnlich wie diejenige, die $\psi^{\text{st.}}$ als Funktion von \mathfrak{B} darstellt. $\Delta \bar{\vartheta}$ ist stets größer als $\psi^{\text{st.}}$ und es ist auffällig, daß selbst bei kleinen $\psi^{\text{st.}}$ $\Delta \bar{\vartheta}$ noch einen erheblichen Wert besitzt. Bei Änderung der Drehrichtung dreht sich der Feldvektor relativ zum Magnetisierungs-

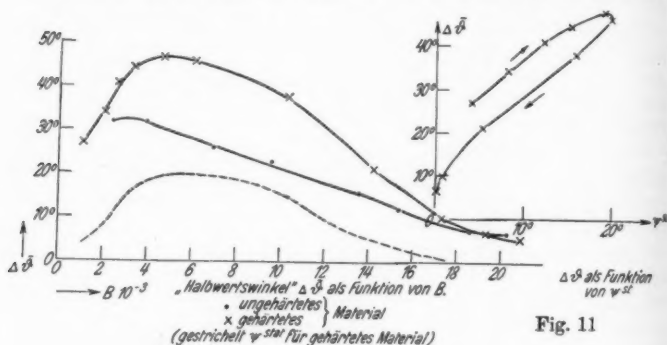


Fig. 10

vektor rascher und holt ihn nach Drehung von $\Delta \bar{\vartheta}$ ein. Ist die Phasenverschiebung $\psi^{\text{st.}}$ erreicht, drehen sich beide Vektoren um denselben Winkel weiter. Setzt die Drehung aus, so verbleiben ξ und ζ in ihrer Lage.

In Fig. 11 ist $\Delta \bar{\vartheta}$ für das gehärtete Material als Funktion von $\psi^{\text{st.}}$ aufgetragen.

Die Pfeilrichtung gibt dabei die Richtung wachsender \mathfrak{B} an. $\Delta \bar{\vartheta}$ ist demnach keine eindeutige Funktion von $\psi^{\text{st.}}$, denn für große \mathfrak{B} ist $\Delta \bar{\vartheta}$ bei gleichem $\psi^{\text{st.}}$ kleiner als für kleines \mathfrak{B} . Mit anderen Worten: für große \mathfrak{B} wird der stationäre Wert schon nach einer kleineren Drehung des Feldes erreicht als bei kleinem \mathfrak{B} .

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Gans für die vielfachen Anregungen bei dieser Arbeit und für die Überlassung seiner Institutsmittel aufrichtig zu danken.

Ebenfalls danke ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Überlassung des Elektromagneten.

Königsberg Pr., II. Physikal. Inst., 1. Juni 1932.

(Eingegangen 2. Juni 1932)

Fig. 11

aus m
Eine
Diffus
auch
suchu
koeffi
zum
mehr
von d
Metho
Abhä
ander
anord
Glass
senkr
Das G
einen
eine
Platt
das
Dure
und
Stelle
zwise
die
zentr
Diffu
Konz
rungs
zentr

S. 177

Zur Diffusion von Alkoholen

Von Georg Franke

(Mit 6 Figuren)

§ 1. Die Untersuchung von Diffusionserscheinungen bietet aus molekularphysikalischen Gründen ein besonderes Interesse. Eine größere Anzahl von Arbeiten ist der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gewidmet sowohl bei Elektrolyten als auch bei nichtleitenden Flüssigkeiten. Ein Teil dieser Untersuchungen hat insbesondere die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration der diffundierenden Stoffe zum Gegenstand. In neuerer Zeit ist von Münster¹⁾ an mehreren Substanzen der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Konzentration nach einer abgeänderten Wienerschen Methode gemessen worden. Es ergab sich dabei eine starke Abhängigkeit der genannten Art, die vorher auch schon von anderer Seite beobachtet worden ist. Die benutzte Versuchsanordnung stammt im wesentlichen von O. Lamm²⁾. Eine Glasskala wird durch das Diffusionsgefäß hindurch und zwar senkrecht zur Richtung des Diffusionsverlaufs photographiert. Das Gefälle des Brechungsindex, das in der Richtung von der einen diffundierenden Substanz zur anderen besteht, verursacht eine Verschiebung der Skalenstriche auf der photographischen Platte. Aus dem Betrage dieser Verschiebung bestimmt man das Gefälle des Brechungsindex in der Diffusionsrichtung. Durch eine Integration erhält man den Brechungsindex selbst und zwar für jede dem betreffenden Skalenstrich entsprechende Stelle in der Diffusionskuvette. Der bekannte Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Konzentration vermittelt dann die Kenntnis der letzteren. Man kennt also nun die Konzentration der diffundierenden Substanz an jeder Stelle des Diffusionsgefäßes. Die zeitliche Wanderung einer bestimmten Konzentration liefert zusammen mit der Kenntnis der Wandergeschwindigkeit aller vorausgegangenen kleineren Konzentrationen den Diffusionskoeffizienten, der jener ins Auge

1) E. Münster, *Ann. d. Phys.* [5] **11**. S. 558. 1931.

2) O. Lamm, *Ztschr. f. phys. Chem.* **138**. S. 313. 1928 und **143**. S. 177. 1929.

gefaßten Konzentration zukommt. — Obwohl diese Methode ziemlich indirekt vorgeht, sind ihre spezifischen Meßfehler relativ klein und ohne Bedeutung gegenüber anderen unvermeidlichen Fehlerquellen. Die Forderung, daß die diffundierenden Substanzen einen voneinander verschiedenen Brechungsindex aufweisen müssen, beschränkt die Anwendbarkeit auf solche Substanzen oder Konzentrationsbereiche, für die das Verhältnis $\frac{dn}{dc} \neq 0$ ist. Im übrigen kann die Empfindlichkeit der Methode durch die geometrische Dimensionierung weitgehend gesteigert werden.

Eine solche Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber der Anordnung von Münter erwies sich als notwendig bei der Untersuchung der Diffusion von Alkoholen und Wasser, über die hier berichtet wird. In diesen Fällen wird dann auch bei einer bestimmten Konzentration $\frac{dn}{dc} = 0$, so daß die Messung an dieser Stelle ihre natürliche, durch die Methode bedingte Grenze findet.

§ 2. In einem Glastrog befindet sich die Diffusionsküvette, die von allen Seiten, auch von unten und oben, von dem auf 20° gehaltenen Wasser eines besonderen Thermostaten umspült wird. Die Küvette hatte eine Höhe von etwa 15 cm und eine quadratische Grundfläche von 1 cm Seitenlänge; der Deckel war aufgeschliffen und durch Blei beschwert. An der Außenseite des Troges war die Skala befestigt, das photographische Negativ einer Zeisschen Glasskala von 0,5 mm Strichabstand. Der optische Abstand der Skala von der Diffusionsküvette betrug etwa 9 cm, der von der Küvette bis zum photographischen Objektiv etwa 240 cm. Die Skala sollte auf der Platte etwa in natürlicher Größe abgebildet werden; dazu wurde eine Linse von rund 120 cm Brennweite benutzt, die stark abgeblendet wurde ($\frac{f}{d} = 50$). Die Aufnahmen benötigten monochromatisches Licht; zu diesem Zwecke wurde die Skala mit einer Osramnatriumlampe beleuchtet. Das Plattenmaterial war Hauff-Anhaloflavin, das im Gelben eine sehr große Absolutempfindlichkeit hat.

Für die elektrische Anordnung stand lediglich Drehstrom zur Verfügung. Nach dem vorliegenden Schaltbild (Fig. 1) diente er unter Zwischenschaltung eines Widerstandes W zum Betrieb der Natriumlampe L und des Motors, der das Wasser konstanter Temperatur aus dem Thermostaten in den die Diffusionsküvette umgebenden Trog förderte. Außerdem war

ein T
zur E
sowie
laisk
den 2
(B)
Tant
ter (S
S ist
telep
Über
Heiz
tert;
passe
te
Die
reglu
durch
deh
(R)
füllu
schw
trach
der
zugr
sind
für
für
Die
hinr
fried
daß

ein Transformator (*Transf*) eingeschaltet, der gleichzeitig den zur Heizung (*H*) des Thermostaten erforderlichen Strom lieferte, sowie den im Relaiskreis liegenden Akkumulator (*B*) über einen Tantalgleichrichter (*Glr*) auflad. *S* ist ein Signaltelophon, das die Überwachung der Heizung erleichtert; *W* sind passend gewählte Widerstände. Die Temperaturreglung erfolgte durch einen Ausdehnungsregler (*R*) mit Benzol-

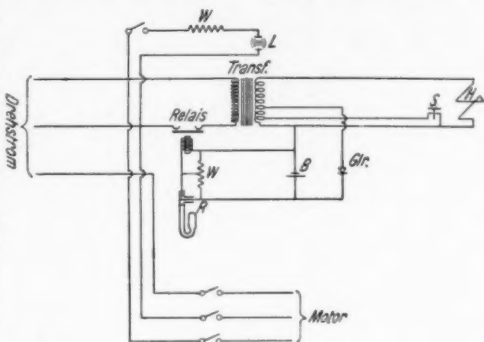


Fig. 1. Schaltschema

füllung und arbeitete sehr zuverlässig. Die Temperaturschwankungen lagen unter einem Hundertstel Grad.

§ 3. In der von Gerlach¹⁾ gegebenen theoretischen Betrachtung war für die Diffusion die Differentialgleichung in der Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

zugrunde gelegt. Die Randbedingungen und Anfangsbedingungen sind für

$$t = 0 \text{ und } x < 0 \quad c = c_0,$$

für

$$x > 0 \quad c = 0.$$

für

$$x = \pm \infty \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0.$$

Die Randbedingungen lassen sich experimentell durch ein hinreichend langes Diffusionsgefäß verwirklichen; zur Befriedigung der Anfangsbedingungen muß man darauf achten, daß bei Versuchsbeginn die beiden Substanzen einander in

1) B. Gerlach, Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 437. 1931.

einer scharfen Trennungsschicht berühren. Man kann annehmen, daß c eine Funktion von λ allein sei, wo

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

gesetzt wird. Diese Annahme wird durch die Beobachtung voll gerechtfertigt. Die Lösung der Differentialgleichung führt auf die Forderung, daß

$$\int_0^c \lambda \, dc = 0$$

sei. Der Diffusionskoeffizient berechnet sich nach der Formel

$$D = -\frac{1}{2} \frac{d\lambda}{dc} \cdot \int_0^c \lambda \, dc.$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das Maximum der Verschiebung im allgemeinen nicht mit der Stelle des größten Konzentrationsgefälles übereinstimmt, was ohne weiteres aus der Beziehung

$$\frac{dn}{dx} = \frac{dn}{dc} \cdot \frac{dc}{dx}$$

folgt, wenn, wie es tatsächlich der Fall ist, n keine lineare Funktion von c ist.

§ 4. Die genaue Kenntnis dieser Abhängigkeit $n = n(c)$ ist für die Messung des Diffusionskoeffizienten nach der besprochenen Methode unerlässlich. Bei der Mischung von Wasser mit Äthyl- und Methylalkohol ergab sich eine Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsverhältnisses derart, daß mit wachsender Alkoholkonzentration der Brechungsindex zunächst zunimmt, dann aber nach dem Überschreiten eines Maximums wieder kleiner wird und bei reinem Methylalkohol den Wert für Wasser sogar erheblich unterschreitet. Dieser Verlauf ist für die beiden Alkohole in Fig. 2 dargestellt, worin sich die Kurve I auf Methylalkohol, die Kurve II auf Äthylalkohol bezieht. Wie schon erwähnt, versagt die Methode in der Nähe des Maximums, weil man an dieser Stelle aus dem Brechungsverhältnis keinen hinreichend genauen Schluß auf die Konzentration mehr ziehen kann.

Es liegt nahe, die additive Mischungsformel der Refraktionsäquivalente auf Grund der Lorenz-Lorentzschen Beziehung mit Hilfe der gemessenen Werte des Brechungsverhältnisses zu prüfen und, wenn sie sich genügend genau bewährt, was der Fall ist, sie zur Berechnung der Brechungsindizes als

Funkti
ziehung

wenn 1
und n
bedeut
selbe
schung
in der
obige
achtete
davon



F
B

als 10/
gibt ei
eine E
§
von b
gering
zentra
damit
sich ü
können
nahme

Funktionen von c heranzuziehen. Nach der genannten Beziehung ist

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{\rho} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{p_2}{\rho_2},$$

wenn p_1 und p_2 die Gewichtsprozent, ρ_1 und ρ_2 die Dichten und n_1 und n_2 die Brechungsindizes der reinen Substanzen bedeuten und n und ρ dieselbe Bedeutung für die Mischung haben. Die Fig. 3 stellt in den geraden Linien die obige Formel dar, die beobachteten Werte weichen etwas davon ab und zwar um weniger

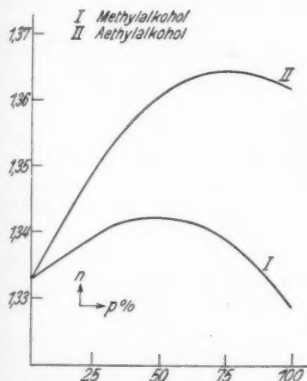


Fig. 2. Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration

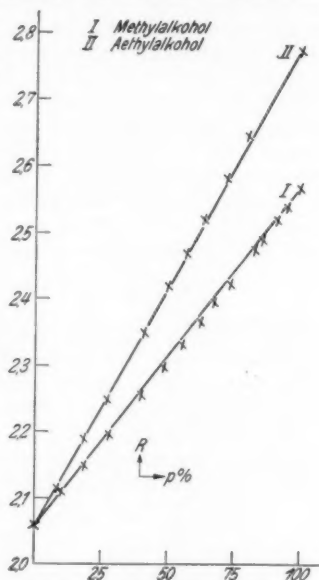


Fig. 3. Abhängigkeit der Refraktion von der Konzentration

als 1%. Diese Abweichungen scheinen reell zu sein; vielleicht gibt eine Assoziation der Molekeln infolge ihrer Polarität dafür eine Erklärung.

§ 5. Die Verdünnungswärme, obwohl gerade bei Alkoholen von beträchtlichem Wert, hat hier als Fehlerquelle nur eine geringe Bedeutung. Die bei der Diffusion auftretenden Konzentrationsänderungen ziehen Temperaturschwankungen und damit Dichteänderungen nach sich, die zu einem der Diffusion sich überlagernden Konvektionsstrom prinzipiell Anlaß geben können. Es zeigt sich indessen unter der ungünstigen Annahme, die Mischung der Substanzen erfolge sehr schnell und

es werde dabei keine Wärme abgeführt, daß die dadurch verursachten Dichteänderungen weniger als 8% von den durch die Konzentrationsänderungen bedingten ausmachen. In Wirklichkeit dürfte der Einfluß noch mindestens zwei Zehnerpotenzen unter dem angegebenen Wert liegen.

Wichtiger erscheint der Einfluß der Volumkontraktion. Da nach der völligen Mischung die Flüssigkeitssäule kleiner geworden ist, als sie es bei Versuchsbeginn war, muß sich auch die Stelle des größten Konzentrationsgefälles verschieben, die als Bezugsebene dient. Der durch die Vernachlässigung dieses Einflusses bedingte Fehler ist sicher unbedeutend in größeren Abständen von der Schichtungsstelle, wird aber wesentlich in der Nähe der Schichtungsstelle, wo man die Messungen jedoch nicht zu verwerten braucht.

§ 6. Es seien zunächst die Meßergebnisse für die Diffusion von Äthylalkohol in Wasser mitgeteilt. In der Tabelle ist in der ersten Spalte der Volumgehalt c an Alkohol angegeben

Tabelle

c Volumgehalt an Alkohol bzw. Benzol, μ Molenkonzentration, D Diffusionskoeffizient in Quadratcentimeter pro Tag.

$C_2H_5OH \longleftrightarrow H_2O$			$CH_3OH \longleftrightarrow H_2O$			$C_6H_6 \longleftrightarrow CCl_4$					
c	μ	D	c	μ	D	c	μ	D	c	μ	D
2,2	0,48	0,823	2,5	0,78	1,04	2,5	0,321	1,01	62,5	8,02	1,49
4,8	1,04	0,800	5,0	1,56	0,827	5	0,642	0,986	65	8,33	1,45
7,9	1,72	0,773	7,5	2,34	0,795	7,5	0,962	0,969	67,5	8,66	1,43
10	2,17	0,736	10	3,13	0,865	10	1,28	0,961	70	8,98	1,39
12,4	2,70	0,700	12,5	3,91	0,895	12,5	1,60	1,01	72,5	9,29	1,40
15,1	3,28	0,664	15,0	4,68	0,917	15	1,93	1,03	75	9,62	1,41
17,9	3,89	0,608	17,5	5,47	0,92	17,5	2,25	1,05	77,5	9,93	1,41
20,0	4,34	0,571	20	6,25	0,91	20	2,56	1,06	80	10,26	1,41
22,5	4,89	0,537	22,5	7,03	0,895	22,5	2,89	1,10	82,5	10,71	1,26
25,1	5,45	0,501	25	7,82	0,900	25	3,21	1,13	85	10,90	1,02
28,5	6,19	0,466	27,5	8,59	0,84	27,5	3,53	1,14			
30,2	6,56	0,408	30	9,38	0,767	30	3,85	1,16			
32,8	7,13	0,383	32,5	10,15	0,680	32,5	4,17	1,17			
35,5	7,71	0,341	—	—	—	35	4,48	1,17			
37,8	8,22	0,310	35	10,93	0,613	37,5	4,81	1,17			
40,3	8,76	0,306	37,5	11,71	0,613	40	5,13	1,19			
42,8	9,30	0,302	40,0	12,49	0,705	42,5	5,45	1,24			
45,4	9,86	0,296				45	5,77	1,28			
47,8	10,38	0,289				47,5	6,09	1,32			
50,4	10,95	0,321				50	6,42	1,38			
52,7	11,46	0,360				52,5	6,73	1,40			
55,0	11,95	0,405				55	7,05	1,43			
57,7	12,53	0,457				57,5	7,38	1,48			
60,25	13,09	0,725				60	7,69	1,52			

(Gewicht
Molenk
koeffizi
frühere
Schwin
Meßres
Kreuze
die Kr
zentrat

ergibt
ein bet
bei 11
Temper
nämlich
portion
der in
von T
Figur
kennze
denen
Überein
sei noc
die inn
zentrat
weist d
Wert, d
Diffusio
ähnlich
Di
thylalko

1)
2)
beobach
sich die

Annal

(Gewichtsprozent mal Dichte), in der zweiten Spalte steht die Molenkonzentration μ und in der dritten Spalte der Diffusionskoeffizient in Quadratzentimeter pro Tag als Einheit. An früheren Messungen liegen solche von Gerlach nach der Schwimmermethode und von Thovert¹⁾ vor. In Fig. 4 sind die Meßresultate gemeinsam dargestellt, und zwar bedeuten die Kreuze die nach der optischen Methode gefundenen Werte, die Kreise die von Gerlach angegebenen. Für kleine Konzentrationen ist die Übereinstimmung befriedigend, jedoch

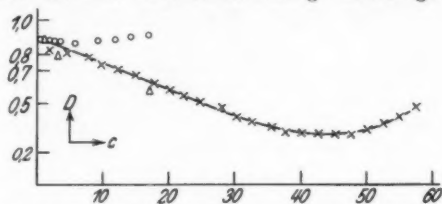


Fig. 4. Der Diffusionskoeffizient von Äthylalkohol

ergibt sich in dem Verlauf bei zunehmender Konzentration ein beträchtlicher Unterschied. Thovert hat seine Messungen bei 11° gemacht; seine Ergebnisse lassen sich aber auf die Temperatur von 20° umrechnen. Die Molekulartheorie fordert nämlich eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten proportional der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional der inneren Reibung. Die danach umgerechneten Werte von Thovert sind in der Figur durch Dreiecke gekennzeichnet und stehen mit denen des Verf.s in guter Übereinstimmung. Übrigens sei noch bemerkt, daß auch die innere Reibung eine Konzentrationsabhängigkeit aufweist derart, daß der reziproke Wert, die Fluidität, einen dem Diffusionskoeffizienten sehr ähnlichen Verlauf zeigt.²⁾

Die Messungen an Methylalkohol sind in der zweiten

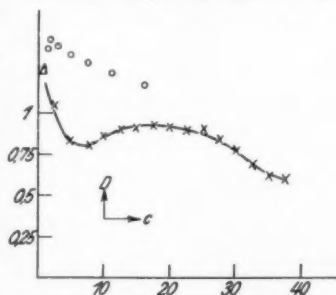


Fig. 5. Der Diffusionskoeffizient von Methylalkohol

1) Thovert, Ergebnisse in den Tabellen von Landolt-Börnstein.

2) Anm.: dasselbe hat Gerlach (a. a. O.) bei Propylalkohol-H₂O beobachtet, nicht dagegen bei Methylalkohol-Nitrobenzol. Hier findet sich die Parallelität bei Methylalkohol-H₂O und Äthylalkohol-H₂O.

Gruppe der Tabelle wiedergegeben und in der Fig. 5 eingetragen. Im Vergleich mit der Gerlachschen Messung (Kreise) ergeben sich nicht unbeträchtliche Abweichungen. Sonst liegt nur eine einzige Messung von Thovert vor, die den hier gefundenen Werten jedenfalls nicht widerspricht. Die Untersuchung erstreckte sich nur bis zu einer Konzentration von etwa 45 %.

Um einen engeren Anschluß an die Münterschen Untersuchungen zu finden, die sich mit der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in dem ganzen möglichen Konzentrationsbereich

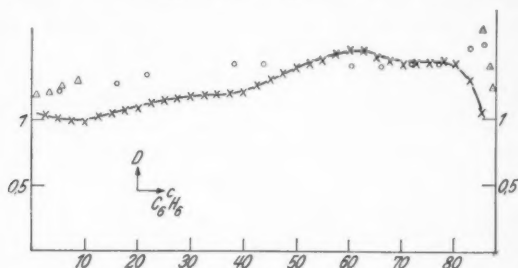


Fig. 6. Der Diffusionskoeffizient von C_6H_6 und CCl_4

befaßt haben, wurde die Diffusion von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gemessen. In der Fig. 6 sind die Ergebnisse zusammen mit denen von Gerlach (Dreiecke) und Münter (Kreise) aufgetragen. Trotz der bestehenden Abweichungen ist der qualitative Verlauf der gleiche. In den Gebieten kleiner Benzol- und Tetrachlorkohlenstoffkonzentrationen läßt sich auf Grund der hier benutzten Methode wenig Sicheres aussagen, wenn man ihre Empfindlichkeit nicht, was ohne weiteres möglich wäre, erhöht.

Ich möchte nicht verfehlen, Hrn. Prof. Gans in Königsberg für die Anregung zu dieser Arbeit und das in seinem Institut gewährte Gastrecht meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 11. Juni 1932)

**Die Beruhigung störend schwingender Wellenlager
bei konstanter Erregerfrequenz¹⁾**

Von Erich Hahnkamm

(Aus dem Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen)

(Mit 10 Figuren)

Inhalt: Es wird gezeigt, wie man die störenden Schwingungen eines periodisch erregten Systems bei konstanter Erregerfrequenz durch Kopplung mit Zusatzmassen beruhigen kann. Die für die Berechnung geeigneter Konstanten, wie Größe der Zusatzmasse, deren Eigenfrequenz und die Stärke der Kopplung, notwendigen Beziehungen werden angegeben.

I. Einleitung

In Physik und Technik ist man häufig vor die Aufgabe gestellt, störend wirkende Schwingungen eines periodisch erregten Systems zu dämpfen. Um ein solches Schwingungssystem zu beruhigen, kann man das erregte System mit einem zweiten System auf verschiedene Art koppeln. Wird die Kopplungsart und das zweite System geeignet gewählt, so kann die Amplitude der störenden Schwingung des erregten Systems wesentlich verkleinert werden. Grundsätzlich hat man zwei Fälle zu unterscheiden, die eine getrennte Behandlung erfordern.

I. Fall: Die erregende Frequenz ist konstant oder sie schwankt nur in einem sehr engen Bereich.

II. Fall: Die erregende Frequenz kann beliebige, zeitlich veränderliche Werte annehmen.

Es läßt sich zeigen, daß man im ersten Fall vorteilhaft Kraft- oder Trägheitskopplung²⁾ anwendet, während man die Amplitude des erregten Systems im zweiten Falle ohne Zuhilfenahme von Reibungskopplung nicht für alle erregenden Frequenzen klein halten kann. Den folgenden Ausführungen soll

1) Vortrag, gehalten auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig vom 13. bis 14. Februar 1932 und am 22. Januar 1931 im Prandtl'schen Seminar, Universität Göttingen.

2) Vgl. auch E. Hahnkamm, Werft, Reederei, Hafen XIII. Jahrg. 1932. S. 2—7 und 23—28.

der erste Fall der weitgehend konstanten Erregerfrequenz zugrunde gelegt werden. Die gestellte Aufgabe lautet also: Wie sind die zur freien Verfügung stehenden Konstanten — wie Größe der Zusatzmasse, deren Eigenfrequenz und die Stärke der Kopplung — zu wählen, damit die Schwingungsausschläge des erregten Systems für die bestimmte, als vorgegeben anzusehende, erregende Frequenz möglichst klein sind. Und zwar soll nur Kraftkopplung zur Beruhigung des erregten Systems herangezogen werden.¹⁾ Für die Anwendung der Ergebnisse ist es gleichgültig, ob es sich um geradlinige Bewegungen handelt oder um Drehschwingungen. Ähnliche Aufgaben wie die hier behandelte liegen den Arbeiten von O. Föppl²⁾ und Ormondroyd-Den Hartog³⁾ zugrunde.

II. Zwei Anwendungsbeispiele

Zum besseren Verständnis der folgenden Untersuchungen mögen zwei Anwendungsbeispiele angeführt werden. Hat man z. B. ein Wellenlager, das auf einem Träger gelagert ist, vgl. Fig. 1, so führt der Träger in- folge von periodischen durch die

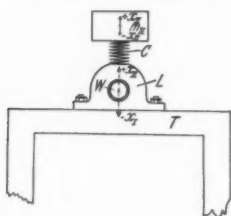


Fig. 1. Eine auf einem Träger gelagerte Welle gekoppelt mit einer Zusatzmasse m_{II}

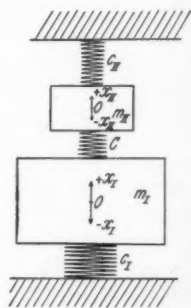


Fig. 2. Zwei kraftgekoppelte Schwingungssysteme schematisch dargestellt

umlaufende Welle verursachten Anstößen störende Schwingungen aus. Die Drehzahl der Welle sei als weitgehend konstant angenommen. Sollen diese störenden Schwingungen des Trägers

1) Näheres über die verschiedenen Kopplungsarten findet man in dem Aufsatz von M. Schuler, Werft, Reederei, Hafen, IX. Jahrg. 1928. Heft 14.

2) O. Föppl, Schwingungsdämpfer für Kurbelwellen, Ingenieur-Archiv 1930, S. 223 und „Forschung“ 1931, S. 124.

3) J. Ormondroyd u. J. P. Den Hartog. The Theorie of the Dynamic Vibration Absorber, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, APM-50-7.

beseitigt werden, so kann man dies, wenn kein anderer Weg möglich ist, bis zu einem gewissen Grade dadurch erreichen, daß man eine Zusatzmasse m_{II} mittels einer Feder C an einer Lagerschale L der Welle derart hinzufügt, daß die mögliche Schwingungsrichtung der hinzugefügten Masse in die Richtung der störenden Schwingung fällt. In Fig. 2 sind diese physikalischen Verhältnisse schematisch wiedergegeben. Welle, Lagerschale und Träger sind die erregte Masse m_I . Die Feder c stellt die Kraft dar, durch welche Welle, Lagerschale und Träger an ihre Ruhelage gebunden sind. Die Zusatzmasse m_{II} ist durch die Masse m_{II} dargestellt. Diese Masse ist an m_I durch die Kopplungsfeder C gefesselt. Es liegt hier Kraftkopplung vor. Durch die Feder c_{II} ist die Masse m_{II} an eine raumfeste Lage gebunden. In Fig. 1 ist die Zusatzmasse so dargestellt, als ob sie nicht an eine raumfeste Ruhelage gehalten würde. Die in den Figuren eingezeichneten Pfeile deuten die mögliche Schwingungsrichtung der beiden Systeme an. Es ist nun zu ermitteln, wie stark die Federn C und c_{II} und wie groß die Zusatzmasse m_{II} zu wählen sind, damit die dämpfende Wirkung für die vorgegebene Drehzahl der Welle

möglichst günstig ist. Mit den gleichen Mitteln wie geradlinig schwingende Systeme lassen sich auch Drehschwingungssysteme dämpfen. Ein Anwendungsbeispiel solcher Art ist in Fig. 3 wiedergegeben. Eine Welle führt Torsionsschwingungen um ihre Achse aus, diese Schwingungen sind der Drehbewegung der Welle überlagert. Um diese störenden Torsionsschwingungen zu dämpfen, kann man eine Zusatzmasse in Form eines Rades R anbringen, das konzentrisch auf die Welle gesetzt ist, ohne jedoch mit ihr fest verbunden zu sein. Das Rad R möge praktisch reibungslos auf der Welle gleiten können, was man z. B. durch Kugellager genügend gut erreichen kann. Aber das Rad sei durch Federn C relativ zur Welle nur beschränkt beweglich. Durch diese Federn C sind Welle und Rad kraftgekoppelt. Es ist zu untersuchen, wie das Rad angebracht werden muß, wie stark die Federn C sein müssen und wie groß das Rad zu wählen ist, damit die Torsionsschwingungen der Welle möglichst stark gedämpft werden. Die folgenden Ausführungen mögen an Hand der Fig. 2 durchgeführt werden.

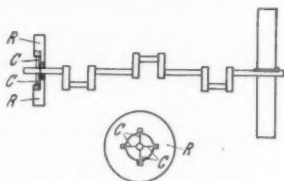


Fig. 3. Eine Welle mit einer Zusatzmasse R kraftgekoppelt

III. Erklärung der verwendeten Bezeichnungen

Es sollen die benutzten Größen erläutert werden, wobei gleichzeitig angegeben werden wird, wie man sie messen kann. Es bedeuten:

x_i bzw. x_{ii} = Ausschläge des ersten bzw. zweiten Systems aus der Ruhelage.

m_i = Masse des ersten Systems, welches periodisch erregt wird. Man ermittelt die Größe der Masse durch Wägung.

m_{ii} = Masse des zweiten Systems, welches dem ersten zur Dämpfung der störenden Schwingungen hinzugefügt ist. Man kann die Größe der Masse des zweiten Systems durch Wägung ermitteln.

c_i = Richtkraft des ersten Systems. Man kann c_i durch Messung der Schwingungszeit des ersten Systems bestimmen mittels der Beziehung: $c_i = \frac{m_i \cdot 4\pi^2}{T_i^2}$ bestimmen, wobei die Kopplungsfeder C zu beseitigen ist.

c_{ii} = Richtkraft des zweiten Systems, wenn die Kopplungsfeder entfernt ist. Man kann c_{ii} entsprechend wie c_i messen.

T_i bzw. T_{ii} = Eigenschwingungszeiten des ersten bzw. zweiten Systems. Die Eigenschwingungszeiten seien durch die folgenden Beziehungen definiert:

$$\nu_i = \frac{2\pi}{T_i}; \quad \nu_i^2 = \frac{c_i}{m_i} \quad \text{und} \quad \nu_{ii} = \frac{2\pi}{T_{ii}}; \quad \nu_{ii}^2 = \frac{c_{ii}}{m_{ii}}.$$

C = Federkonstante und Stärke der Kraftkopplung. C mißt man z. B. folgendermaßen: Man entfernt die Feder c_{ii} , welche m_{ii} an den Raum fesselt, hält m_i fest und mißt so die Schwingungszeit T_C , womit man C aus den Beziehungen

$$\nu_C = \frac{2\pi}{T_C} \quad \text{und} \quad \nu_C^2 = \frac{C}{m_{ii}}$$

erhält.

P = Maximalwert der auf das erste System erregend wirkenden Kraft.

ω = Periode der auf das erste System erregend wirkenden Kraft.

A = Amplitude des ersten Systems.

B = Amplitude des zweiten Systems.

R_0 = Resonanzfunktion eines ungekoppelten Systems.

R_{ic} = Resonanzfunktion des ersten Systems bei vorhandener Kraftkopplung.

R_{iic} = Resonanzfunktion des zweiten Systems bei vorhandener Kraftkopplung.

E. Hahn

Als

(1) $\frac{1}{\epsilon^2}$

Ei

wird, h
gekopp
gegeben

(2)

 R_0 ist

eine be

licher

und Ei

Amplit

suchen

System

klein

gegebe

und n

der Ei

gekopp

kann.

daß c

auch i

die K

System

masse

I

bezeic

sonan

koppe

szisse

zogen

Absol

I

Schw

(3)

Als dimensionslose Größen werden eingeführt:

$$(1) \quad \frac{1}{\zeta^2} = \mu^2 = \frac{m_{II}}{m_I}, \quad \delta = \frac{\nu_{II}}{\nu_I}, \quad c = \frac{C}{c_I}, \quad k = K \cdot \frac{\nu_I}{c_I}, \quad \gamma = \frac{\omega}{\nu_I}.$$

IV. Ziel der folgenden Untersuchungen

Ein ungekoppeltes System¹⁾, welches periodisch erregt wird, hat eine Resonanzstelle, $\omega = \nu_I$. Die Amplitude des ungekoppelten Systems wird bekanntlich durch die Beziehung gegeben:

$$(2) \quad A = \frac{P}{c_I} \cdot \frac{1}{1 - \gamma^2} = \frac{P}{c_I} \cdot R_0.$$

R_0 ist die Resonanzfunktion eines ungekoppelten Systems. Für eine bestimmte erregende Frequenz wird das System mit endlicher Amplitude schwingen, ausgenommen erregende Frequenz und Eigenfrequenz des Systems sind gleich, dann wird die Amplitude theoretisch unendlich groß. Es ist jetzt zu untersuchen, wie man die Schwingungsausschläge des erregten Systems durch Kopplung mit einem zweiten System möglichst klein machen kann, wobei die erregende Frequenz als vorgegeben anzunehmen ist und natürlich auch gleich der Eigenfrequenz des ungekoppelten Systems sein kann. Es wird sich zeigen, daß die Amplitude sich auch in diesem Falle durch die Kopplung des erregten Systems mit einer Zusatzmasse klein halten läßt.

In Fig. 4 ist die mit I bezeichnete Kurve die Resonanzkurve eines ungekoppelten Systems. Als Abszisse ist die auf die Eigenfrequenz des erregten Systems bezogene erregende Frequenz aufgetragen und als Ordinate der Absolutwert der Resonanzfunktion.

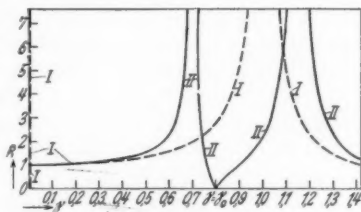


Fig. 4. Resonanzkurven eines erregten Systems für die Kopplung Null und für eine endliche Kopplungsstärke

V. Die Aufstellung der Resonanzfunktionen

Die Differentialgleichungen, denen die erzwungenen Schwingungen zweier kraftgekoppelter Systeme genügen, lauten:

$$(3) \quad \begin{cases} m_I \ddot{x}_I + c_I \dot{x}_I + C \cdot (x_I - x_{II}) = P e^{i\omega t}, \\ m_{II} \ddot{x}_{II} + c_{II} \dot{x}_{II} + C \cdot (x_{II} - x_I) = 0. \end{cases}$$

1) Vgl. S. 3 der in Fußnote 2 S. 683 angegebenen Arbeit.

Mittels des Ansatzes:

$$(4) \quad x_1 = A e^{i\omega t} \quad \text{und} \quad x_{II} = B e^{i\omega t}$$

erhält man nach Einführung der in Gl. (1) definierten dimensionslosen Größen für die Amplituden der beiden Systeme die Gleichungen

$$(5) \quad \begin{cases} A = \frac{P}{c_1} \cdot \frac{\mu^2 (\delta^2 - \gamma^2) + c}{\mu^2 (1 - \gamma^2) (\delta^2 - \gamma^2) + c [(1 - \gamma^2) + \mu^2 (\delta^2 - \gamma^2)]}, \\ B = \frac{P}{c_1} \cdot \frac{c}{\mu^2 (1 - \gamma^2) (\delta^2 - \gamma^2) + c [(1 - \gamma^2) + \mu^2 (\delta^2 - \gamma^2)]}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen haben die Form:

$$(6) \quad \begin{cases} A = \frac{P}{c_1} \cdot R_{Ic}, \\ B = \frac{P}{c_1} \cdot R_{IIc}. \end{cases}$$

R_{Ic} und R_{IIc} sind die Resonanzfunktionen der beiden durch Kraftkopplung verbundenen Systeme, von denen das erste System durch eine Kraft P periodisch erregt wird. Die Resonanzfunktionen hängen von den verschiedenen Konstanten ab und sollen aufgefaßt werden als Funktionen der einzigen unabhängigen Veränderlichen γ . Dies steht nicht etwa im Widerspruch zu unserer Annahme, daß die erregende Frequenz als konstant vorausgesetzt wird. Die erregende Frequenz kann vielmehr jeden beliebigen, aber dann konstanten Wert annehmen. Die Resonanzfunktionen geben diejenige Zahl an, mit welcher man den statischen Auslenkungswert des erregten Systems bei dauernd wirkender Kraft ($\omega = 0$) multiplizieren muß, um die Amplitude für eine beliebige Frequenz ω der erregenden Kraft zu erhalten. Die Indizes sollen das System bzw. die Art der Kopplung anzeigen. Es genügt nach dem Gesagten, die Resonanzfunktionen zu erörtern. Die Resonanzfunktionen lauten:

$$(7) \quad \begin{cases} R_{Ic} = \frac{\mu^2 (\delta^2 - \gamma^2) + c}{\mu^2 (1 - \gamma^2) (\delta^2 - \gamma^2) + c [(1 - \gamma^2) + \mu^2 (\delta^2 - \gamma^2)]}, \\ R_{IIc} = \frac{c}{\mu^2 (1 - \gamma^2) (\delta^2 - \gamma^2) + c [(1 - \gamma^2) + \mu^2 (\delta^2 - \gamma^2)]}. \end{cases}$$

VI. Die Werte der Resonanzfunktionen für die Grenzwerte der verschiedenen Größen

Durch einige Grenzbetrachtungen ermittelt man leicht den ungefähren Verlauf der Resonanzkurven und bestätigt in einigen Fällen die Richtigkeit der Funktionen.

1. Grenzwerte von γ Mit $\gamma \rightarrow 0$ folgt:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{Ic} \xrightarrow{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \frac{c\mu^2\delta^2}{c + \mu^2\delta^2}}, \\ R_{IIc} \xrightarrow{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \frac{\mu^2\delta^2}{c}(1+c)}. \end{array} \right.$$

Bei dauernd wirkender Kraft ist die Resonanzfunktion des ersten Systems bei vorhandener Kraftkopplung kleiner als 1, dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Reibungskopplung¹⁾ und auch zur Trägheitskopplung²⁾, bei denen bei dauernd wirkender Kraft die Resonanzfunktion des ersten Systems den Wert 1 annimmt. Die Resonanzfunktion des zweiten Systems wird bei dauernd wirkender Kraft ebenfalls kleiner als 1, aber größer als Null, ein Ergebnis, das ebenfalls von demjenigen bei Reibungs- und Trägheitskopplung abweicht, in welchem Falle nämlich die Resonanzfunktion des zweiten Systems bei dauerndwirkender Kraft den Wert Null annimmt. Auf dieses abweichende Verhalten der Kraftkopplung gegenüber den beiden anderen Kopplungsarten gründet sich ein sehr einfaches Kriterium zur Feststellung etwa vorhandener Kraftkopplung.³⁾

Mit $\gamma \rightarrow \infty$ folgt:

$$(9) \quad R_{Ic} \xrightarrow{\gamma \rightarrow \infty} 0 \quad \text{und} \quad R_{IIc} \xrightarrow{\gamma \rightarrow \infty} 0.$$

Das Ergebnis, welches mit denen bei den anderen Kopplungen übereinstimmt, ist einleuchtend. Die Systeme können infolge ihrer mechanischen Trägheit dem schnellen Wechsel der Kraft in der Bewegung nicht folgen. Aus diesen beiden Grenzfällen von γ folgt also, daß alle Funktionskurven mit wachsendem γ gegen Null streben und mit kleinerwerdendem γ gegen einen Wert kleiner als 1 und größer als Null gehen.

2. Grenzwerte von c Mit $c \rightarrow 0$ folgt:

$$(10) \quad R_{Ic} \xrightarrow{c \rightarrow 0} \frac{1}{1 - \gamma^2} = R_0 \quad \text{und} \quad R_{IIc} \xrightarrow{c \rightarrow 0} 0.$$

1) Vgl. E. Hahnkamm, Die erzwungenen Schwingungen zweier reibungsgekoppelter Systeme, *Ztschr. f. angew. Math. u. Mech.* 12. 1932.

2) Vgl. die in Fußnote 2 S. 683 erwähnte Arbeit.

3) Das erwähnte Kriterium stammt von M. Schuler, *Ztschr. f. techn. Phys.* 10. S. 369—373. 1929.

Das Ergebnis ist klar und beweist zu einem Teil die Richtigkeit der Resonanzfunktionen. Wird die Kopplung immer schwächer, so muß das erste System erregt werden, als ob kein zweites System vorhanden wäre, die Resonanzfunktion muß also gleich R_0 werden, vgl. Gl. (2). Und das zweite System wird nicht mehr ausgelenkt, weil es mit dem ersten System keine physikalische Bindung mehr hat.

Mit $c \rightarrow \infty$ folgt:

$$(11) \quad \begin{cases} R_{Ic} \xrightarrow{c \rightarrow \infty} \frac{1}{(1 - \gamma^2) + \mu^2(\delta^2 - \gamma^2)}, \\ R_{IIc} \xrightarrow{c \rightarrow \infty} \frac{1}{(1 - \gamma^2) + \mu^2(\delta^2 - \gamma^2)}. \end{cases}$$

Wird die Kopplung unendlich stark, so kann keine relative Bewegung der Systeme gegeneinander mehr erfolgen. Beide Systeme sind zu einem Einzelsystem geworden und dieses System wird erregt wie ein ungekoppeltes System mit der Resonanzstelle:

$$(12) \quad \gamma^2 = \frac{1 + \mu^2 \delta^2}{1 + \mu^2}.$$

$$3. \text{ Grenzwerte von } \mu^2 = \frac{1}{\zeta^2}$$

Mit $\mu^2 \rightarrow 0$ folgt:

$$(13) \quad R_{Ic} \xrightarrow{\mu^2 \rightarrow 0} \frac{1}{1 - \gamma^2}, \quad R_{IIc} \xrightarrow{\mu^2 \rightarrow 0} \frac{1}{1 - \gamma^2}.$$

Wird das zweite System unendlich klein, so übt es keinen Einfluß auf das erste System mehr aus und es macht die gleichen Bewegungen wie das erste System.

Mit $\mu^2 \rightarrow \infty$ folgt:

$$(14) \quad R_{Ic} \xrightarrow{\mu^2 \rightarrow \infty} \frac{1}{c + (1 - \gamma^2)}, \quad R_{IIc} \xrightarrow{\mu^2 \rightarrow \infty} 0.$$

Wird das zweite System unendlich groß, so wird es selbst nicht mehr erregt und das erste System wird um so weniger erregt, je fester es an das zweite System gekoppelt ist.

4. Grenzwerte von δ

Mit $\delta \rightarrow 0$ folgt:

$$(15) \quad \begin{cases} R_{Ic} \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \frac{c - \mu^2 \gamma^2}{(c - \mu^2 \gamma^2)(1 - \gamma^2) - c \mu^2 \gamma^2}, \\ R_{IIc} \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \frac{c}{(c - \mu^2 \gamma^2)(1 - \gamma^2) - c \mu^2 \gamma^2}. \end{cases}$$

$\delta = 0$ bedeutet physikalisch, daß das zweite System nicht mehr an den Raum gefesselt ist.

Mit $\delta \rightarrow \infty$ folgt:

$$(16) \quad R_{1c} \xrightarrow{\delta \rightarrow \infty} \frac{1}{c + (1 - \gamma^2)}, \quad R_{1c} \xrightarrow{\delta \rightarrow \infty} 0.$$

$\delta \rightarrow \infty$ entspricht $\nu_{II} \rightarrow \infty$ oder das zweite System ist unendlich fest an den Raum gefesselt. Praktisch heißt dies, es ist mit einer sehr großen Masse fest verbunden, oder also, es ist selbst unendlich groß geworden. Dieser Grenzfall wird sich mit dem Grenzfall $\mu \rightarrow \infty$ decken. Die Gl. (16) und die Gl. (14) zeigen dies auch. Das zweite System selbst wird nicht mehr erregt, das erste System wird um so weniger erregt, je stärker es mit dem zweiten System gekoppelt ist.

VII. Die Resonanzstellen der beiden Systeme

Wie die Gl. (7) zeigen, sind die Nenner der Resonanzfunktionen gleich. Die Resonanzfunktionen werden also beide gleichzeitig unendlich, wenn der Nenner Null wird. Wird der Ausschlag des einen Systems theoretisch unendlich groß, so wird es auch der Ausschlag des anderen. Die Resonanzstellen der beiden Systeme werden gegeben durch die Gleichungen:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{1\infty}^2 \\ \gamma_{r\infty}^2 \end{array} \right\} = \frac{1}{2\mu^2} \left[(1 + \delta^2)\mu^2 + c(1 + \mu^2) \right. \\ \left. \mp \sqrt{[(1 + \delta^2)\mu^2 + c(1 + \mu^2)]^2 - 4[\delta^2\mu^2 + c(1 + \mu^2\delta^2)]} \right].$$

Durch die Kopplung ist die Resonanzstelle des ungekoppelten Systems in zwei Resonanzstellen aufgespalten. Die Abszisse der Resonanzstelle mit der größeren Abszisse, also $\gamma_{r\infty}$, ist stets größer als 1, sie hat also einen Wert, welcher größer ist als die Abszisse der Resonanzstelle des ungekoppelten Systems. Die Abszisse der Resonanzstelle mit der kleineren Abszisse, also $\gamma_{1\infty}$, kann größer, gleich und kleiner sein als 1. $\gamma_{1c} = 1$ bedeutet, die Abszisse der Resonanzstelle des ungekoppelten Systems ist gleich der Abszisse der linken Resonanzstelle des gekoppelten Systems. Dies tritt dann und nur dann ein, wenn $\delta = 1$ ist, d. h. also, wenn $\nu_1 = \nu_{II}$ ist. Dabei ist es gleichgültig, welche speziellen Werte die Konstanten c und μ^2 haben. Vgl. auch die Fig. 9, deren Erklärung weiter unten gegeben ist. Daraus folgt, daß bei völliger Abstimmung der beiden Systeme aufeinander ($\nu_1 = \nu_{II}$) das starke Anwachsen der Amplitude des ersten Systems für $\gamma = 1$ nicht vermieden wird. Es ist lediglich die Breite des Resonanzgebietes um einen gewissen Betrag verkleinert. Und zwar

wird das Resonanzgebiet mit wachsendem c kleiner. Die Resonanzkurve des erregten Systems strebt von der Kurve I ($c = 0$) der Fig. 5 gegen die Kurve III ($c = \infty$). Die Ordinaten der Resonanzkurve $c = \infty$ sind im Verhältnis $1:(1 + \mu^2)$ gegenüber den Ordinaten der ursprünglichen Resonanzkurve I ($c = 0$) verkürzt. Dieses folgert man aus der Gl. (11), wenn

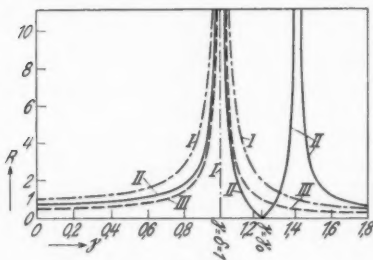


Fig. 5. Resonanzkurven des erregten Systems für verschiedene Kopplungsstärken bei Gleichheit der Eigenschwingungszahlen der Zusatzmasse und des Hauptsystems

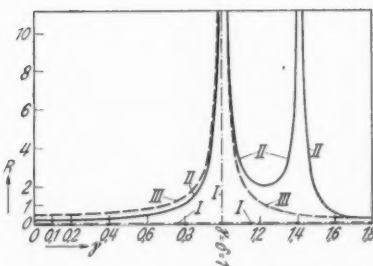


Fig. 6. Resonanzkurven der Zusatzmasse für die der Fig. 5 zugrunde gelegten Verhältnisse

Kopplung gegen die gleiche Grenzkurve zu streben, wie das erste System. Vgl. hierzu die Fig. 6. Wird die Kopplung immer schwächer, so werden die Ausschläge des zweiten Systems immer kleiner, um mit gegen Null strebender Kopplungsstärke gegen Null zu streben. Dabei artet die Breite der Resonanzstelle des zweiten Systems in einen Strich aus. Für Kurve I ist $c = 0$, für Kurve II hat die Kopplungsstärke c einen endlichen Wert

man für δ den Wert 1 einsetzt. In der Fig. 5 ist die Resonanzfunktion des ersten Systems über γ aufgetragen. Der Einfachheit halber ist der Absolutwert der Funktion wiedergegeben. Die Kurve II stellt eine Resonanzkurve des erregten Systems bei endlicher Kopplungsstärke dar. Ist $\nu_1 = \nu_2$, so wird, ein kleiner Abszissenbereich ausgenommen, der Ausschlag des ersten Systems um so kleiner werden, je stärker es mit dem zweiten System gekoppelt ist, um mit unendlich starker Kopplung gegen einen von der Größe des zweiten Systems abhängenden Grenzwert zu streben. Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim zweiten System. Für den Fall $\delta = 1$ werden mit wachsender Kopplungsstärke die Ausschläge des zweiten Systems größer, um mit unendlich starker

E. Hah

und f
nanzst
zeige
Reson
schraf
gezoge
System
der b
beiden
Beziei
ist f
Koppl
ten R

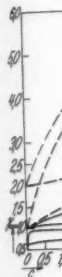


Fig. 7.
der b
stellen
keit v
lu

große
mitei
nanz
gegen
Wert
Fig.
stem
werd
nanz
uner
nanz

und für Kurve III ist $c = \infty$. Wie die Abszissen der Resonanzstellen von den Konstanten δ , c , $\mu^2 = \frac{1}{\zeta^2}$ abhängen, zeigen die Fig. 7, 8, 9. In Fig. 7 sind die Abszissen der Resonanzstellen über die Kopplungsstärke c aufgetragen. Die schraffierten Kurven stellen die rechte ($\gamma_{r\infty}$) und die ausgezogenen Kurven die linke ($\gamma_{l\infty}$) Resonanzstelle der beiden Systeme dar. Es sind die Kurven für verschiedene Werte der beiden anderen Konstanten δ und μ^2 aufgetragen. Die beiden jeweils zusammengehörigen Kurven sind durch gleiche Bezeichnung kenntlich gemacht. Als wesentliches Ergebnis ist festzustellen, daß mit wachsender Kopplungsstärke c die Abszisse der rechten Resonanzstelle ($\gamma_{r\infty}$) gegen unendlich

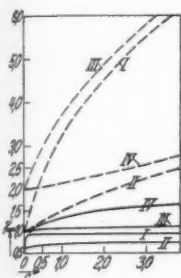


Fig. 7. Die Abszissen der beiden Resonanzstellen in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke c

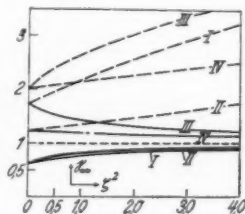


Fig. 8. Die Abszissen der beiden Resonanzstellen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Massengröße beider Systeme

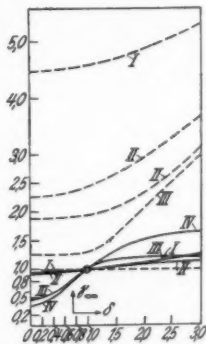


Fig. 9. Die Abszissen der beiden Resonanzstellen in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Eigenfrequenzen beider Systeme

große Werte strebt. Sind die beiden Systeme unendlich fest miteinander gekoppelt, so existiert nur noch eine reelle Resonanzstelle, das ist die linke, deren Abszisse mit wachsendem c gegen einen von δ und μ^2 abhängigen, im übrigen aber festen Wert strebt. Vgl. hierzu Gl. (12) und das dort Gesagte. In Fig. 8 sind die Abszissen der Resonanzstellen der beiden Systeme über $\zeta^2 = \frac{1}{\mu^2}$ aufgetragen. Man sieht, daß mit kleiner werdendem zweiten System die Abszisse der rechten Resonanzstelle gegen große Werte strebt. Ist das zweite System unendlich klein geworden, so ist nur noch eine reelle Resonanzstelle vorhanden, nämlich die linke, deren Abszisse mit

$\mu^2 \rightarrow 0$ gegen den Wert 1 strebt, also gegen die Resonanzstelle des ungekoppelten Systems, wie auch zu erwarten ist. In Fig. 9 sind die Abszissen der Resonanzstellen über δ aufgetragen. Mit wachsendem δ strebt die Abszisse der rechten Resonanzstelle gegen große Werte, um mit $\delta \rightarrow \infty$ auch gegen unendlich große Werte zu streben. Man stellt ferner fest, daß für $\delta = 1$ die Abszisse der linken Resonanzstelle für alle Werte der beiden Konstanten μ^2 und c den Wert 1 annimmt, wie bereits weiter oben bemerkt worden war.

VIII. Kleinstwerte der Resonanzfunktionen

Die Resonanzfunktion des ersten Systems hat die Nullstelle:

$$(18) \quad \gamma_0^2 = \frac{c + \mu^2 \delta^2}{\mu^2}.$$

Die Resonanzfunktion des zweiten Systems hat keine Nullstelle, aber sie hat ein Minimum, dessen Abszisse man in bekannter Weise durch Differentiation gewinnt und welche den Wert hat:

$$(19) \quad \gamma_{\min}^2 = \frac{1}{2\mu^2} [\mu^2 + \mu^2 \delta^2 + c + c\mu^2].$$

Das Minimum des zweiten Systems hat eine größere oder kleinere Abszisse als die Nullstelle des ersten Systems, je nachdem, ob der folgende Ausdruck kleiner oder größer als Null ist:

$$(20) \quad \mu^2(\delta^2 - 1) + c(1 - \mu^2).$$

Ein bekannter Satz aus der Theorie gekoppelter Schwingungssysteme besagt für zwei Systeme, daß das erste System für diejenige Frequenz eine Nullstelle hat, für welche das zweite System bei festgehaltenem ersten System eine Resonanzstelle hat. Ist also die Nullstelle des ersten Systems:

$$\gamma_0^2 = \frac{\omega_{01}^2}{\nu_1^2} = \frac{c + \mu^2 \delta^2}{\mu^2}$$

und ist die Resonanzstelle des zweiten Systems bei festgehaltenem ersten System:

$$\omega_{\infty II}^2 = \frac{c_{II} + C}{m_{II}},$$

so folgt durch Einsetzen der Definitionswerte für die Konstanten $\omega_{0I} = \omega_{\infty II}$, womit der erwähnte Satz für zwei Systeme in unserem Falle bewiesen ist.

IX. Festpunkte der beiden Resonanzfunktionen

Die Resonanzfunktionen Gl. (9) haben die Form:

$$(21) \quad R = \frac{a + c \cdot b}{e + c \cdot f},$$

wo a, b, e, f unabhängig von dem Kopplungskoeffizienten c sind. Die Bedingung für die Unabhängigkeit einer solchen Funktion von c ist:

$$(22) \quad a \cdot f = b \cdot e.$$

Die Bedingungsgleichung (22) liefert die Koordinaten für die Festpunkte der beiden Resonanzfunktionen. Unter Festpunkten einer Resonanzfunktion hat man also Punkte zu verstehen, deren Koordinaten unabhängig von dem jeweiligen Wert des Kopplungskoeffizienten sind. Löst man die Gl. (22) nach γ auf, so erhält man die Abszissen der Festpunkte.

Für das erste System erhält man:

$$(23) \quad \gamma = \delta.$$

Und zwar ist dies eine Doppelwurzel der Gl. (22), so daß der Festpunkt mit der Abszisse $\gamma = \delta$, dessen Ordinate, wie man leicht nachrechnet, den Wert:

$$(24) \quad R_{1c}(\gamma = \delta) = \frac{1}{1 - \gamma^2} = \frac{1}{1 - \delta^2}$$

hat, ein Berührungspunkt aller Funktionskurven mit beliebigem c ist. Wie man sieht und wie man aus der Gl. (7) auch entnimmt, ist für $\gamma = \delta$ die Resonanzfunktion des ersten Systems auch unabhängig von μ^2 . Das erste System wird für diesen Wert von γ erregt, als ob kein zweites System vorhanden wäre.

Für das zweite System hat man die Festpunkte:

$$(25) \quad \gamma = \delta, \quad R_{nc}(\gamma = \delta) = \frac{1}{1 - \delta^2}.$$

$$(26) \quad \gamma = 1, \quad R_{nc}(\gamma = 1) = \frac{1}{\mu^2(\delta^2 - 1)}.$$

Für $\gamma = \delta$ werden also beide Systeme für alle Kopplungswerte und alle Werte von μ^2 gleich stark erregt. Dabei sind allerdings in den Grenzen (für unendlich kleine Werte von c z. B.) Unstetigkeiten vorhanden.

X. Die Schnittpunkte beider Resonanzfunktionen

Wie man aus den Gl. (7) folgert, ist der Absolutwert der Resonanzfunktion des ersten Systems größer als der Absolutwert der Resonanzfunktion des zweiten Systems, sobald

$|c + \mu^2(\delta^2 - \gamma^2)| > c$ wird. Für $\gamma = \delta$ sind die Werte beider Resonanzfunktionen gleich. Die Funktionskurven beider Systeme schneiden sich in diesem Punkt. Für $\gamma < \delta$ ist der Absolutwert der Resonanzfunktion des ersten Systems größer als der Absolutwert der Resonanzfunktion des zweiten Systems. Für $\gamma^2 = \frac{2c + \mu^2 \delta^2}{\mu^2}$ ist $|R_{Ic}| = |R_{IIc}|$, dies ist der zweite Schnittpunkt beider Funktionskurven. Für

$$\gamma^2 > \frac{2c + \mu^2 \delta^2}{\mu^2} \text{ ist } |R_{Ic}| > |R_{IIc}|.$$

Und $|R_{Ic}|$ ist kleiner als $|R_{IIc}|$ in dem Frequenzbereich $\delta^2 < \gamma^2 < \frac{\mu^2 \delta^2 + 2c}{\mu^2}$.

Resonanzkurven der hier beschriebenen Art sind für das erste System die Kurven II in den Fig. 4 und 5, für das zweite System die Kurven II in den Fig. 6 und 10.

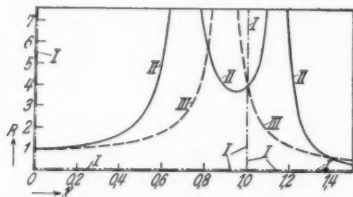


Fig. 10. Resonanzkurven der Zusatzmasse für die Kopplung Null, für ∞ -feste Kopplung und für einen endlichen Wert der Kopplungsstärke

XI. Die günstigste Wahl der verfügbaren Konstanten

Es sind nach der gestellten Aufgabe die Konstanten so zu wählen, daß der Absolutwert der Resonanzfunktion des erregten Systems für die erregende Frequenz $\omega = \omega_0$ und in unmittelbarer Nähe von ω_0 möglichst klein ist.

Die Untersuchung ergibt nun, daß der Absolutwert der Resonanzfunktion für ein $\delta \neq 0$ in dem Frequenzbereich $\gamma_{1\infty} < \gamma < \gamma_{2\infty}$ stets größer ist als der Absolutwert der Funktion für $\delta = 0$. Man stellt gleichzeitig fest, daß der Absolutwert von R_{Ic} für $\delta \neq 0$ kleiner ist als der Absolutwert von R_{Ic} für $\delta = 0$ in den Frequenzgebieten $\gamma < \gamma_{1\infty}$ und $\gamma_{2\infty} < \gamma$. Daraus folgt für die Praxis, daß man die Feder c_u (vgl. Fig. 2) zu entfernen hat, wie dies in Fig. 1 auch richtig dargestellt ist. c ist nach Gl. (18) so zu wählen, daß $\gamma = \gamma_0$ wird.

Rechnet man in bekannter Weise den Differentialquotienten von R_{Ic} nach γ aus und setzt für γ den Wert γ_0 ein,

E.Hahn

für c d
Bezieh

(27)

Ma

regten

— das

zweite

praktis

zu verg

ruhigun

regende

Hi

alles

merken

 $\gamma_{1\infty} <$ und $\gamma_{2\infty}$

die Re

Bezieh

(28)

welche

Zusatz

mit je

V

durch

so hat

schein

I

stems

Reson

regende

die S

gefügt

die gl

auf.

Aussc

eine

Frequ

die, v

An

für c den Optimumswert und für δ Null, so erhält man die Beziehung:

$$(27) \quad \frac{\partial R_{1c}}{\partial \gamma} (\gamma = \gamma_0) = \frac{2}{\mu^2 \gamma_0^3}.$$

Man sieht, daß die Neigung der Resonanzkurve des erregten Systems im Nullpunkt der Funktion um so flacher ist — das ist natürlich anzustreben — je größer μ^2 , also das zweite System, ist. Aus dieser Beziehung kann man für praktische Fälle leicht entnehmen, wie weit es sich lohnt, μ^2 zu vergrößern. Außerdem erkennt man, daß es für die Beruhigung eines erregten Systems vorteilhaft ist, wenn die erregende Frequenz möglichst größer als ν_1 ist.

Hinsichtlich der Größe der Zusatzmasse, die sich vor allem nach ihren statthaften Ausschlägen richtet, ist zu bemerken, daß $|R_{1c}|$ für ein größeres μ^2 in dem Gebiet $\gamma_{1\infty} < \gamma < \gamma_{2\infty}$ kleiner und in den Frequenzbereichen $\gamma < \gamma_{1\infty}$ und $\gamma_{2\infty} < \gamma$ größer ist als $|R_{1c}|$ für ein kleineres μ^2 . Für die Resonanzfunktion des zweiten Systems hat man noch die Beziehung:

$$(28) \quad R_{2c}(\gamma = \gamma_0) = \frac{1}{\gamma_0^2 \mu^2},$$

welche die bereits erwähnte Tatsache ausdrückt, daß auch die Zusatzmasse um so weniger schwingt, je größer sie ist und mit je größerer Frequenz das erste System erregt wird.

XII. Zusammenfassung der Ergebnisse

Wird ein durch eine periodische Kraft erregtes System durch Kraftkopplung mit einem zweiten System verbunden, so hat man bei Vernachlässigung aller Reibung folgende Erscheinungen:

Die ursprüngliche Resonanzstelle des ungekoppelten Systems wird in zwei Resonanzstellen aufgespalten. Die neuen Resonanzstellen treten im allgemeinen für eine andere erregende Frequenz auf wie die ursprüngliche. Sind indessen die Schwingungszeiten des erregten Systems und des hinzugefügten Systems einander gleich, so tritt die Resonanz für die gleiche erregende Frequenz wie beim ungekoppelten System auf. Der Frequenzbereich der erregenden Kraft für große Ausschläge wird lediglich kleiner und außerdem tritt noch eine zweite Resonanzstelle auf. Für eine ganz bestimmte Frequenz macht das erregte System sehr kleine Ausschläge, die, wenn überhaupt keine Reibung vorhanden wäre, Null sein

würden. Man kann also die Kraftkopplung vorteilhaft anwenden, wenn die erregende Frequenz konstant ist oder zumindest nur sehr wenig von einem bestimmten Wert abweicht. Dann wird man die Konstanten so wählen, daß die Abszisse der Nullstelle gleich der auf ν_1 bezogenen, erregenden Frequenz wird. Die Eigenschwingungszahl der Zusatzmasse ist gleich Null zu wählen, d. h. das zweite System hat außer der Bindung durch die Kopplungsfeder keine weitere. Welche Wirkung die Größe der Zusatzmasse auf die Schwingungen beider Systeme ausübt, ist gezeigt. Es ist bemerkenswert, daß ein mit seiner Eigenfrequenz erregtes System, welches also ohne Zusatzmasse sehr stark schwingen würde, mit den gleichen Mitteln zu beruhigen ist, als wenn erregende Frequenz und Eigenfrequenz nicht gleich sein würden. Ferner ist es von Bedeutung, daß die Schwingungen des erregten Systems auch noch klein bleiben, wenn die erregende Frequenz um einen gewissen Mittelwert schwankt. Für diesen Fall werden die Schwingungsausschläge um so weniger anwachsen, je größer die Zusatzmasse ist. Auf den Einwand, die durch die periodische Kraft den beiden Systemen zugeführte Energie müßte sich doch irgendwie in einem Anwachsen der Schwingungsausschläge zu erkennen geben, ist zu sagen, daß durch die Kopplungsart zwar theoretisch keine Schwingungsenergie den beiden Systemen entzogen wird, aber die Zusatzmasse wirkt durch die gegebene Kopplung als Steuer. Sie übt eine mit der Zeit veränderliche Kraft auf das erregte System derart aus, daß dieses bei geeigneter Wahl der Konstanten theoretisch nicht mehr schwingt. Wie die Schwingungen eines mit veränderlicher Frequenz erregten Systems zu dämpfen sind, ist in einer noch unveröffentlichten Arbeit bereits behandelt worden.

(Eingegangen 18. Juni 1932)

elek

reihe
anden
tratio
Seite
Ernie
tiven
Unte
han
Au-
mag
Verl
Susz
(Pd)
der
der
Cu-
Über
Aton
in C
und
die
such
Aton
einf

1930

1927

**Magnetische Suszeptibilität und
elektrischer Widerstand der Mischkristallreihen
Pd-Ag und Pd-Cu**

Von Börje Svensson

(Mit 7 Figuren)

Einleitung

Es hat sich erwiesen, daß in lückenlosen Mischkristallreihen, wo die eine Komponente stark paramagnetisch und die andere diamagnetisch ist, die Suszeptibilitätskurve im Konzentrationsdiagramm einen interessanten Verlauf hat. Auf der Seite des paramagnetischen Metalls ist eine viel kräftigere Erniedrigung des Paramagnetismus, als man aus einer additiven Mischungsregel berechnen sollte. Die ersten magnetischen Untersuchungen einer solchen Legierungsreihe sind von Johansson und Linde¹⁾ im hiesigen Institut für das System Au-Pt ausgeführt worden. Neulich ist das System Au-Pd magnetisch von Vogt²⁾ untersucht. Einen ziemlich ähnlichen Verlauf zeigt die Kurve der von Vogt auch untersuchten Suszeptibilität des Systems Pd-Pt, wo die eine Komponente (Pd) viel stärker paramagnetisch als die andere ist. Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist einerseits, die Suszeptibilität der Systeme Ag-Pd und Cu-Pd kennenzulernen. Im System Cu-Pd werden auch die Suszeptibilitätsänderungen beim Übergang von ungeordnetem in geordneten Zustand der beiden Atomarten studiert. Die genannten Umwandlungserscheinungen in Cu-Pd sind an dem elektrischen Widerstand von Johansson und Linde³⁾ verfolgt. Magnetisch haben Seemann und Vogt⁴⁾ die ganz ähnlichen Umwandlungen im System Au-Cu untersucht und haben dabei gefunden, daß bei der ungeordneten Atomverteilung die Suszeptibilität der Legierungen auf einer einfach gekrümmten Kurve liegen, die Werte der Legierungen

1) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 762. 1930.

2) E. Vogt, Ztschr. f. Elektrochem. 37. S. 460. 1931.

3) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. [4] 82. S. 449. 1927.

4) H. J. Seemann u. E. Vogt, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 976. 1929.

der geordneten Atomverteilung aber außerhalb dieser Kurve fallen.

Neben den Suszeptibilitätsmessungen sind auch an sämtlichen Legierungen elektrische Widerstandsmessungen ausgeführt worden. Solche Messungen sind früher von Geibel¹⁾ und von Sedström²⁾ für das System Ag-Pd und von Sedström²⁾ und von Johansson und Linde³⁾ für das System Cu-Pd ausgeführt. Die neuen Messungen geben erweiterte Kenntnis der erhaltenen Gleichgewichtszustände der Legierungen nach den verschiedenen Wärmebehandlungen und ermöglichen einen Vergleich der Suszeptibilitätskurven mit den Widerstandskurven an einem einheitlichen Material durchzuführen. Der Verlauf der genannten Widerstandskurven im Konzentrationsdiagramm für die Systeme Ag-Pd und Cu-Pd und außerdem für das System Au-Pd zeigen gewisse interessante Abweichungen von dem, was man in binären Systemen zu finden pflegt. Der Vergleich mit den Suszeptibilitätskurven gibt eine plausible Erklärung dieser Eigentümlichkeiten.

Die Herstellung der Legierungen

Die untersuchten Legierungen sind alle mit Ausnahme von zwei Cu-Pd-Legierungen, die, wie es in der Tab. 2 bemerkt worden ist, einer älteren Serie von Johansson und Linde³⁾ angehören, von mir hergestellt worden. Das Palladium war physikalisch rein von Heraeus und das Silber „specially purified for Spectroscopic Purposes“ von Hilger. Die einzige sicher nachweisbare Verunreinigung des Silbers war gemäß einem Analysenschein von der Firma Spuren von Calcium. Die Verunreinigungen, die in magnetischen Suszeptibilitätsmessungen die größten Fehler verursachen, Eisen, Nickel und Kobalt, waren bei der spektroskopischen Analyse nicht in nachweisbaren Mengen vorhanden. Das Kupfer war technisch rein mit ausgewählt kleinem Widerstand. In Wirklichkeit ist nach Erfahrungen im hiesigen Institute ausgewähltes technisches Kupfer besser eisenfrei als die zur Zeit für wissenschaftliche Zwecke käuflichen Kupfersorten. Auch an dem Palladium und Silber wurden zur Kontrolle Widerstandsmessungen ausgeführt, aus denen gleichfalls hervorgeht, daß die angewandten Metalle von hohem Reinheitsgrad waren. Die

1) W. Geibel, *Ztschr. f. anorg. Chem.* **69**. S. 38. 1911 und **70**. S. 240. 1911.

2) E. Sedström, *Diss. Lund*. 1924.

3) C. H. Johansson u. J. O. Linde, *Ann. d. Phys.* [4] **82**. S. 449. 1927.

hergestellten Legierungen von je etwa 0,5 g sind in evakuierten zugeschmolzenen Quarzröhren in einem Silitstabofen oder die höchst schmelzenden in einem Hochfrequenzofen geschmolzen. Um bei den fraglichen kleinen Schmelzen eine genügende Temperatur zu bekommen, wurden im letzten Falle die Röhren in ausgebohrte Graphitstücke gesteckt. Die Aufwägung der Bestandteile geschah mit einer Genauigkeit von 0,1 mg und die Masse der Legierungen wurde immer nach dem Schmelzen kontrolliert. Die Gewichtsverluste variierten zwischen 0,0 und 0,3 mg, so daß der Fehler der angegebenen Atomkonzentration in keinem Falle 0,05 Atom-Prozent übersteigt. Um gute Homogenisierung zu erreichen, wurden die Legierungen nach dem Schmelzen 10—12 Stunden bei 1000° bis 1050° C geglüht. Die Schmelzenstücke wurden dann zu quadratischen Drähten von 40 mm Länge und von der Dicke etwa 1 mm² ausgewalzt.

Meßmethodik

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde die Wägungsmethode benutzt, die theoretisch von Gouy¹⁾ gearbeitet und von Plücker²⁾ und Pascal³⁾ praktisch durchgeführt worden ist. Zwischen den ebenen Flächen der Polschuhe eines Elektromagnets nach Boas⁴⁾ hängt von einer empfindlichen Analysenwaage von Bunge in einem 70 cm langen Faden ein 15 cm langes dünnes Glasröhrchen. Es ist an der Mitte verjüngt, um das eine Ende der eingesteckten Probe in der Mitte des homogenen magnetischen Feldes fixieren zu können, was mit einem Ablesefernrohr kontrolliert wird. Der Faden und der obere Teil des Glasröhrchens sind gegen Luftströmungen von einem Glasrohr geschützt. Der Durchmesser der benutzten Polschuhe ist 4,5 cm und ihr Abstand 0,8 cm. Die Stromstärke des Elektromagnets betrug immer genau 9 Amp. und die erhaltene Feldstärke war 18000 Gauss. Die Volumensuszeptibilität κ berechnet sich aus

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{2p \cdot g}{(H^2 - H'^2)q}.$$

Hier ist κ_0 die Suszeptibilität der umgebenden Luft, pg die Kraft, mit der der Probedraht vom Magnetfeld in vertikaler Richtung beeinflusst wird (g die Fallbeschleunigung), q der

1) M. Gouy, Compt. rend. 109. S. 935. 1889.

2) J. Plücker, Pogg. Ann. 91. S. 1. 1854.

3) M. P. Pascal, Compt. rend. 150. S. 1054. 1910.

4) H. Boas u. Th. Pederzani, Ztschr. f. Phys. 19. S. 351. 1923.

Querschnitt, H die gleichmäßige Feldstärke am Ende des Probendrahts zwischen den Polschuhen und H' die schwache Feldstärke am anderen Ende des Drahtes. Alle Größen sollen in cmgsec-Einheiten ausgedrückt werden. Nur relative Messungen sind ausgeführt, indem von den Tabellenwerten von reinem Pd, Ag und Pt ausgegangen wurde. Für zwei verschiedene Proben haben wir

$$\chi_1 - \chi_0 = \frac{2 p_1 \cdot g}{q_1 (H^2 - H'^2)}; \quad \chi_2 - \chi_0 = \frac{2 p_2 \cdot g}{q_2 (H^2 - H'^2)};$$

woraus

$$\chi_2 = \chi_0 + \frac{p_2}{q_2} \cdot \frac{q_1}{p_1} (\chi_1 - \chi_0);$$

oder allgemein

$$\chi = \chi_0 + \frac{p}{q} \cdot C$$

wo die Konstante C durch Messungen mit den reinen Metallen, physikalisch reinem Platin und Palladium von Heraeus und dem oben genannten Silber von Hilger, bestimmt wurde. Für die Massenssuszeptibilität wurden aus den Critical Tables¹⁾ die folgenden Werte angenommen: Pd 5,4, Pt 1,1 und Ag - 0,20. Alle gaben innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert für die Konstante. Die Atomsuszeptibilität, die für unsere Probleme die rationellste ist, wird dann nach der Formel

$$\chi_{At} = \frac{\chi}{q} A$$

erhalten, wo q die Dichte und A das Atomgewicht bedeutet. In den Legierungen ist natürlich als Wert des Atomgewichts der mittlere aus der Atomkonzentration berechnete Wert in die Formel zu setzen. Die Querschnitte sind aus der Masse m , der Länge l und der Dichte q berechnet. Der Ausdruck für die Atomsuszeptibilität gestaltet sich dann folgendermaßen:

$$\chi_{At} = \frac{\chi_0 \cdot A}{q} + \frac{p \cdot l \cdot A}{m} \cdot C.$$

Die Korrektur $\chi_0 \cdot A/q$ wegen der Suszeptibilität der Luft macht sich nur bei kleinen Werten bemerkbar. Die Dichten der Legierungen sind aus den Gitterkonstanten berechnet. Für Pd-Ag sind die Gitterkonstanten von Stenzel und Weerts²⁾ benutzt und für Pd-Cu hat mir Hr. J. O. Linde³⁾ die Resultate einer Neubestimmung mündlich mitgeteilt.

1) Critical Tables. Bd. VI. S. 354.

2) W. Stenzel u. J. Weerts, G. Sieberts Festschrift, Hanau 1931. S. 288.

3) J. O. Linde, Die Werte erscheinen bald in der Literatur.

Die elektrischen Widerstandsmessungen wurden mit einem einfachen Apparat ausgeführt mit zwei Stahlschneiden zur Spannungsabnahme in einem Abstand von etwa 20 mm. Die Messungen geschahen mit einer Thomsonschen Doppelbrücke.

Meßresultate

Die magnetische Suszeptibilität, die an den gewalzten Legierungen vor der Wärmebehandlung erhalten wurde, sind nicht in den Tabellen angeführt, weil sie sich nur wenig von denjenigen der ausgeglühten Legierungen unterscheiden und deshalb hier von geringem Interesse sind. Die Werte in der Tab. 1 und in dem ersten Teil der Tab. 2 gelten für die Legierungen, die im Vakuum 3—5 Stunden bei 900° geglüht und davon schnell abgeschreckt worden sind. Widerstandsmessungen sind nur an den ausgeglühten Legierungen ausgeführt worden. Wir haben in diesen abgeschreckten Legierungen eine ungeordnete Atomverteilung. Alle Messungen sind bei Zimmertemperatur 18° C ausgeführt.

Neben den Tabellenwerten sind die Meßresultate auch graphisch in den Figg. 1—6 gegeben worden.

Die von mir erhaltenen Widerstandswerte sind für das ganze Konzentrationsgebiet mit denen von Geibel¹⁾ in guter Überein-

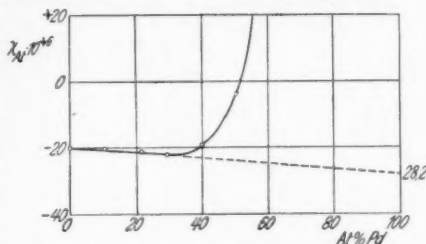


Fig. 1. Das Suszeptibilitäts-Konzentrationsdiagramm der Ag-Pd-Legierungen zwischen 0 und 50 Atomprozent Pd

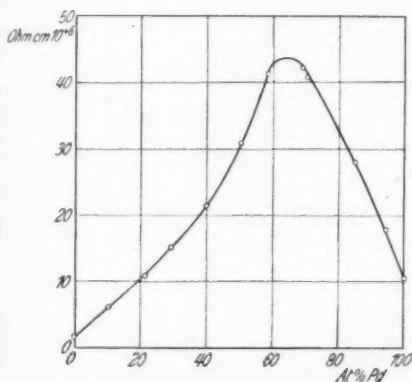


Fig. 2.
Das Widerstand-Konzentrationsdiagramm der Ag-Pd-Legierungen

1) W. Geibel, Ztschr. f. anorg. Chem. 69. S. 38. 1911; 70. S. 240. 1911.

Tabelle 1
Pd-Ag-Legierungen

Atom-% Pd	Sp. el. Widerstand in ohmcm. 10^{+6}	Magnetische Gramm- atomsuszeptibilität 10^{+6}
0	1,6	- 20,1
10,3	6,0	- 20,5
21,6	10,8	- 21,4
29,3	15,1	- 22,3
40,0	21,4	- 19,7
50,5	31,9	- 4,0
58,5	41,3	+ 44,6
69,1	42,2	128
70,3	40,8	136
85,1	28,0	294
94,4	17,8	463
100	10,6	590

Tabelle 2
Pd-Cu-Legierungen

Atom-% Pd	Ungeordnete Atomverteilung		Geordnete Atomverteilung	
	Sp. el. Wider- stand in ohmcm. 10^{+6}	Magnetische Grammatom- suszeptibilität 10^{+6}	Sp. el. Wider- stand in ohmcm. 10^{+6}	Magnetische Grammatom- suszeptibilität 10^{+6}
0	1,7	- 5,4	—	—
11,0	10,7	- 7,8	9,1	- 13,9
15,2	13,2	- 10,6	8,4	- 15,6
19,9	15,0	- 11,3	9,0	- 14,4
26,0	19,8	- 12,1	9,4	- 13,2
35,6	26,5	- 11,6	26,2	- 12,6
37,8	28,1	- 11,8	8,2	- 21,2
40,1 ¹⁾	—	—	7,4	- 20,5
43,9 ¹⁾	—	—	5,5	—
44,9	33,3	- 9,2	4,8	- 18,2
47,0	35,4	- 7,1	4,0	- 17,6
48,0	36,0	- 5,4	8,8	- 9,8
49,0	37,3	- 3,6		
50,8	39,3	+ 0,4		
55,0	45,0	13,9		
60,2	47,0	36,5		
66,6	45,1	67,9		
74,7	39,5	113		
84,9	29,8	214		
91,8	21,0	342		
100	10,6	590		

1) Diese Legierungen sind von C. H. Johansson u. J. O. Linde hergestellt, a. a. O.

stimmu
zentrat
als die
W
trifft,
von J
Linde
stimmu
deren
derletz
verwe
der We
und Li
nigen
ten I
sehr gu
mit A
im K
35-5
wo m
als d
hans
liegen
ein s
Wider
Umge
Proze
Atom
Cu-E
halte
10-
(Cu, E
Wider
diagn
Joh
die I
500-
kühl

1927.

[4] 86

stimmung, während dagegen Sedströms¹⁾ Werte im Konzentrationsgebiet von 40—80 Atom-Prozent Pd etwas höher als die meinigen liegen.

Was das Widerstandsdiagramm des Cu-Pd-Systems betrifft, sind es zwischen den Resultaten von Sedström¹⁾ und von Johansson und Linde²⁾ gewisse Übereinstimmungsmängel, betreffs deren ich auf die Arbeit der letztgenannten Autoren verweise. Ein Vergleich der Werte von Johansson und Linde²⁾ mit den meinigen für die abgeschreckten Legierungen ergibt sehr gute Übereinstimmung mit Ausnahme der Werte im Konzentrationsgebiet 35—50 Atom-Prozent Pd, wo meine ein wenig höher als diejenigen von Johansson und Linde²⁾ liegen, wodurch in der Tat ein stetiger Verlauf der Widerstandskurve in der Umgebung von 50 Atom-Prozent Pd erhalten wird.

Um die geordnete Atomverteilung von den Cu-Pd-Legierungen zu erhalten, sind im Gebiete 10—25 Atom-Prozent Pd (Cu₃Pd-Phase) gemäß dem Widerstands-Temperaturdiagramm von Borelius, Johansson und Linde³⁾ die Legierungen zwischen 500—300° langsam gekühlt. Die von mir bei

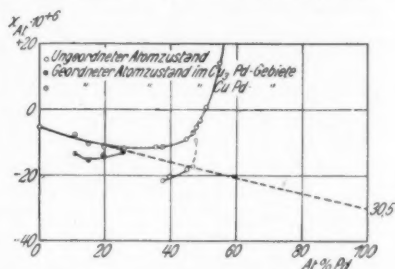


Fig. 3. Das Suszeptibilität-Konzentrationsdiagramm der Cu-Pd-Legierungen zwischen 0 und 50 Atom-Prozent Pd

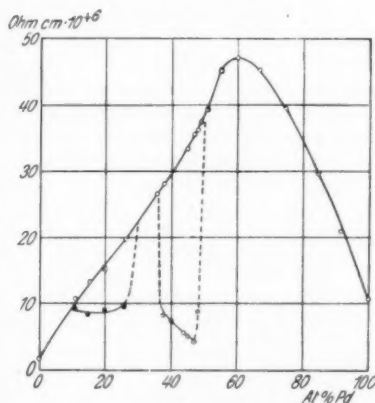


Fig. 4.
Das Widerstand-Konzentrationsdiagramm der Cu-Pd-Legierungen

1) E. Sedström, Diss. Lund 1924.

2) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. [4] 82. S. 449. 1927.

3) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. [4] 86. S. 291. 1928.

Zimmertemperatur gemessenen Widerstände, zweiter Teil der Tab. 2, sind mit denen in ziemlich guter Übereinstimmung, die Johansson und Linde¹⁾ erhalten haben. Die Widerstandskurve, Fig. 4, in diesem Gebiete wird in Zusammenhang mit der Suszeptibilitätskurve etwas näher diskutiert werden.

Um die geordnete Atomverteilung im Gebiete 37—50 Atom-Prozent Pd (CuPd-Phase) zu erhalten, wurden die Legierungen zwischen 700—500° C langsam gekühlt. Indessen gelang es nicht, die sehr gut homogenisierten Legierungen mit mehr als 45 Atom-Prozent Pd in dieser Weise in geordnetem Atomzustand zu erhalten. Die Umwandlungen fanden erst statt, wenn die langsame Abkühlung bis zu niedrigeren Temperaturen von 400—300° C fortgesetzt wurde. Je größere Atomkonzentration, um so niedrigere Temperaturen waren dabei notwendig. Waren die Legierungen dagegen nicht gut homogenisiert, konnten die Umwandlungen auch oberhalb 400° C stattfinden. Die Legierung mit 49,0 Atom-Prozent Pd in dem geordneten Zustand zu erhalten, ist mir nicht gelungen, trotzdem sie mehrere Wochen zwischen 700—300° getempert worden ist und trotzdem Sedström²⁾ und Johansson und Linde¹⁾ eine Legierung mit 49,8 Atom-Prozent Pd in den geordneten Zustand überführen konnten. Es ist wohl denkbar, daß diese von Sedström hergestellte Legierung nicht ganz homogen gewesen ist. Die Meßresultate für die elektrischen Widerstände und die magnetische Suszeptibilität der geordneten Zustände sind rechts in der Tab. 2 eingetragen. Die hier mitgeteilten Widerstände sind etwas niedriger als die von Johansson und Linde, besonders gilt dies für die Legierung 47,0 Atom-Prozent Pd.

Infolge der oben besprochenen Trägheit der Umwandlungen bei höherem Pd-Gehalt im Falle gut homogenisierter Legierungen ist es sehr schwierig, die exakte Grenze des Homogenitätsgebiets für die CuPd-Phase an der Pd-Seite experimentell festzustellen. Aus den vorliegenden Versuchen scheint nur die Aussage möglich, daß gut homogenisierte und ausgeglühte Legierungen mit höherem Pd-Gehalt als etwa 49 Atom-Prozent Pd im ungeordneten Zustand praktisch stabil sind und in dem geordneten Atomzustand sehr schwierig oder vielleicht unmöglich herzustellen sind.

1) C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O.

2) E. Sedström, a. a. O.

Beschreibung und Diskussion der Suszeptibilitätskurven des ungeordneten Atomzustandes

Der Verlauf der Suszeptibilitätsänderungen wird für das System Ag-Pd in Fig. 5 und für das System Cu-Pd ungeordnete Atomverteilung in Fig. 6 gegeben. Ein Vergleich der Suszeptibilitätskurve für das System Ag-Pd mit der von Vogt¹⁾ bestimmten Kurve für Au-Pd zeigt, daß große Ähnlichkeiten der beiden bestehen und besonders ist die Übereinstimmung im Konzentrationsgebiet 50—100 Atom-Prozent Pd praktisch vollständig.

Die Kurve der Cu-Pd-Legierungen mit ungeordneter Atomverteilung zeigt auch Ähnlichkeit mit den Kurven der genannten Systeme. Ein bestimmter quantitativer Unterschied ist jedoch zu sehen, indem die Cu-Pd-Kurve an der Pd-Seite viel steiler verläuft. Die Unterschiede sind jedoch nicht größer, als daß alle drei Systeme gleichzeitig diskutiert werden können. Die genannten Suszeptibilitätskurven sind alle auf der Pd-Seite dadurch gekennzeichnet, daß eine kräftige Erniedrigung des Paramagnetismus eintritt, wenn zu dem reinen Pd Cu, Ag oder Au zugefügt wird.

Bei den Legierungen mit weniger als etwa 30—35 Atom-Prozent Pd (Fig. 1 u. 3) scheint überhaupt kein paramagnetischer Anteil der Suszeptibilität vorhanden zu sein. Zur Erklärung dieser Tatsache hat Vogt¹⁾ bei der Diskussion der Au-Pd-Legierungen angenommen, daß sich die Pd-Atome hier in einem anderen Zustand befinden als im reinen Palladium, und Linde²⁾ ist

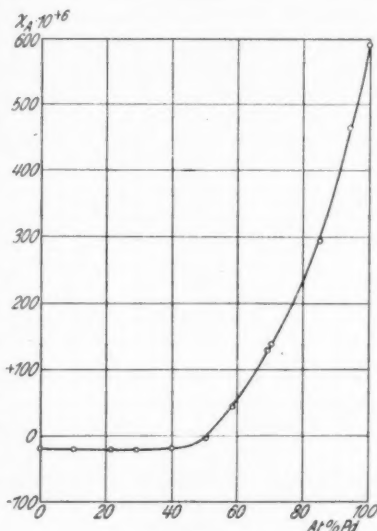


Fig. 5.
Das Suszeptibilität-Konzentrationsdiagramm der Ag-Pd-Legierungen

1) E. Vogt, a. a. O.

2) J. O. Linde, *Ann. d. Phys.* [5] **10**. S. 52. 1931.

unabhängig davon etwa gleichzeitig von anderen Gesichtspunkten aus zu derselben Auffassung gekommen. Die genannten Autoren nehmen an, daß sich das Palladium in diesen verdünnten Legierungen in dem optischen Normalzustand 1S_0 befindet, d. h. eine abgeschlossene Edelgaskonfiguration der Elektronen hat, die sich nach der Theorie diamagnetisch verhalten soll. Daß das

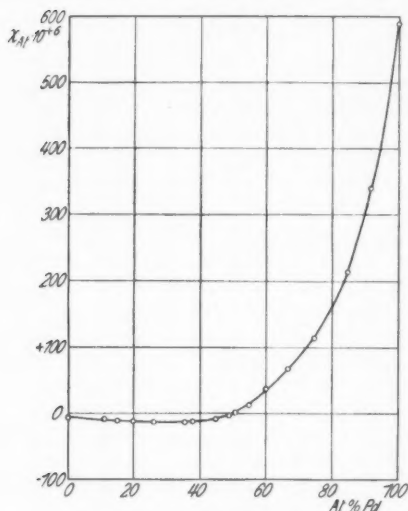


Fig. 6.
Das Suszeptibilität-Konzentrationsdiagramm der Cu-Pd-Legierungen im geordneten Atomzustand

Die geradlinige Extrapolation ist insofern etwas unsicher, als es sich erwiesen hat, daß die Suszeptibilitätskurven für binäre Mischkristallssysteme mit diamagnetischen Komponenten im allgemeinen etwas gebogen verlaufen.²⁾ Die erhaltenen Werte stimmen indessen leidlich gut mit der Atomsuszeptibilität des Silberions, mit dem das Palladium in dem optischen Normalzustand nach der Theorie³⁾ eine weitgehende Ähnlichkeit aufweisen soll. Die Atomsuszeptibilität des Silberions ist von

halten soll. Daß das Pd-Atom im Gaszustand keinen Paramagnetismus besitzt, ist kürzlich mit der Stern-Gerlach'schen Methode von Guthrie und Copley¹⁾ gezeigt worden.

Es liegt dann auch nahe an der Hand, aus den Lagen der Suszeptibilitätskurven unter 30 Atom-Prozent Pd auf die diamagnetische Atomsuszeptibilität des Palladiums im Normalzustand zu schließen versuchen. Durch geradlinige Extrapolation auf 100 Atom-Prozent Pd berechnen sich die Werte $-28 \cdot 10^{-6}$ aus den Ag-Pd-Legierungen, $-25 \cdot 10^{-6}$ aus Au-Pd (aus der Kurve für Au-Pd von Vogt) und $-30 \cdot 10^{-6}$ aus Cu-Pd.

1) A. N. Guthrie u. M. J. Copley, *Phys. Rev.* **38**, S. 360. 1931.

2) E. Vogt, a. a. O.

3) E. C. Stoner, *Magnetism*, S. 100. 1930.

Pauling¹⁾ zu $-44 \cdot 10^{-6}$ berechnet und experimentell zu $-31 \cdot 10^{-6}$ ²⁾ bestimmt worden.

Von etwa 30–35 Atom-Prozent Pd an werden in den behandelten Legierungssystemen auch solche Pd-Atome vorhanden sein, die sich in einem anderen, paramagnetischen Quantenzustand befinden. Die Kurven zeigen, daß die Zahl dieser paramagnetischen Pd-Atome mit der Pd-Konzentration anwächst, über das Mengenverhältnis der beiden Pd-Atomarten läßt sich aber jedenfalls nichts Bestimmtes aussagen, bevor Suszeptibilitätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden sind. Betreffend den Zustand in reinem Palladium nimmt Vogt an, daß die beiden Atomarten im Verhältnis 1:1 vorhanden sein sollten. Er stützt sich dabei auf Meßresultate für das System Pd–H von Simon und Aharoni³⁾, die jedoch auf Grund einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung im hiesigen Institute nicht in dieser Weise ausgedrückt werden dürfen. Ich werde bei der Veröffentlichung der genannten Untersuchung auf diese Frage zurückkommen.

Deutung der elektrischen Widerstandskurve bei ungeordneter Atomverteilung

Während die Widerstand-Konzentrationskurven für Mischkristall-Legierungen zwischen zwei diamagnetischen Metallen, z. B. Au–Ag, einfach gebogene Kurven sind, geben die hier betrachteten Systeme (Figg. 2, 4) und Au–Pd nach Geibel⁴⁾ und Sedström⁵⁾ Widerstandskurven, in denen eine ausgeprägte Inflexion vorhanden ist. Die durch die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen gut gestützte Auffassung, daß die Pd-Atome in diesen Legierungen oberhalb 30–35 Atom-Prozent in zwei Zuständen existieren, gibt eine naheliegende und einfache Möglichkeit zur Erklärung der genannten Eigentümlichkeiten. Die Legierungssysteme sind in Wirklichkeit als ternär aufzufassen mit den drei Komponenten Ag (Au oder Cu), diamagnetisches Pd im Normalzustand 1S_0 und paramagnetisches Pd, das sich nach Guthrie und Bourland⁶⁾ in einem 3F -Zustand befinden soll. Nach den Anschauungen von Linde⁷⁾ ist in diesem Falle zu

1) L. Pauling, Phys. Rev. **31**. S. 587. 1928.

2) Critical Tables Bd. VI, S. 365.

3) J. Aharoni u. F. Simon, Ztschr. f. phys. Chem. B **4**. S. 175. 1929.

4) W. Geibel, Ztschr. f. anorg. Chem. **69**. S. 38. 1911.

5) E. Sedström, a. a. O.

6) A. N. Guthrie u. L. T. Bourland, Phys. Rev. **37**. S. 303. 1931.

7) J. O. Linde, a. a. O., und eine mit dieser etwa gleichzeitige Abhandlung.

erwarten, daß das Pd in dem 3F -Zustand eine größere widerstandserhöhende Wirkung in den Legierungen mit Ag, Au und Cu hat als in dem 1S_0 -Zustand.

Ein anschauliches Bild der Verhältnisse wird durch einen Vergleich mit den ternären Cu-Ni-Mn-Legierungen erhalten, die von Sebast und Gray¹⁾ untersucht worden sind. Wir geben in der Fig. 7 eine Widerstandskurve dieser Legierungen

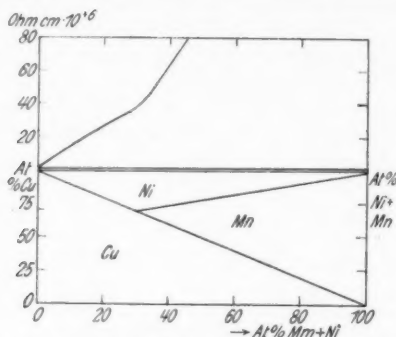


Fig. 7. Die Widerstandskurve und das Konzentrationsverhältnis der Cu-Ni-Mn-Legierungen

als Funktion der Cu-Konzentration, wenn die Konzentrationen von Ni und Mn ähnlich variieren, wie man sich für die Variation von diamagnetischen bzw. paramagnetischen Pd-Atomen in den Pd-Legierungen vorstellen könnte und wie auch unten in der Fig. 7 angegeben wird.

Die Suszeptibilitätsmeßresultate der Cu-Pd-Legierungen in geordnetem Atomzustand

Der Verlauf der Suszeptibilitätskurve für die geordnete Atomverteilung der Cu-Pd-Legierungen zeigt, daß in den Gebieten, wo eine geordnete Atomverteilung stattfindet, die magnetische Suszeptibilität erniedrigt wird. Das Minimum für die Suszeptibilitätskurve (Fig. 3) im Cu₃Pd-Gebiete liegt, wie auch für die Widerstandskurve, bei etwa 16—18 Atom-Prozent Pd. Bei derselben Atomkonzentration haben Borelius, Johansson und Linde²⁾ auch gefunden, daß die Überstrukturlinien, die

1) F. M. Sebast u. G. L. Gray, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 29. S. 569. 1916.

2) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O.

im Debyediagramm die Ordnung anzeigen, am stärksten sind. Im Cu-Pd-Gebiete ist die größte Erniedrigung der Suszeptibilität bei etwa 40 Atom-Prozent Pd. Eine anschauliche Erklärung für die Änderungen der magnetischen Suszeptibilität bei Übergang von ungeordneten in geordnete Zustände der Atome kann ich ebenso wenig finden, wie Seemann und Vogt¹⁾, die die entsprechenden Erscheinungen im Systeme Cu-Au untersucht haben.

Dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. G. Borelius, auf dessen Anregung ich diese Untersuchung ausgeführt habe, spreche ich für sein stetiges Interesse und für viele wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aus. Auch den Herren Mag. Phil. J. O. Linde und Ingenieur C. H. Johansson danke ich herzlich für viele anregende Diskussionen.

1) H. J. Seemann u. E. Vogt, a. a. O.

Stockholm, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juni 1932.

(Eingegangen 13. Juni 1932)

Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore. I¹⁾

Von Otto Deutschbein

(Mit 3 Figuren)

Wie sich schon bei früheren Untersuchungen²⁾ gezeigt hatte, unterscheiden sich die mit Chrom aktivierten Phosphore wesentlich von den anderen Phosphoren. Ihre Spektren bestehen aus relativ scharfen Linien, die weitgehend mit den Absorptionslinien übereinstimmen und die durch äußere Magnetfelder aufgespalten werden können. Die Phosphoreszenzspektren der anderen Schwermetalle bestehen dagegen aus sehr verwaschenen, mehrere 100 Å breiten Banden, die nicht mit den Absorptionsbanden übereinstimmen und die keine Zeemaneffekte erkennen lassen. Die seltenen Erden, sowie die Uranverbindungen geben zwar auch linienhafte Phosphoreszenzspektren, doch zeigen sie keine Übereinstimmung mit der Absorption und konnten bis jetzt nicht durch Magnetfelder aufgespalten werden.

Es scheint also das Chrom in seinen Phosphoren unter wesentlich anderen Bedingungen wirksam zu sein, und es sollte der Zweck dieser Arbeit sein, durch eine genauere Untersuchung der Chromphosphore diese Sonderstellung des Chroms genauer zu erforschen. Außerdem schien die Möglichkeit gegeben, über die Elektronenübergänge bei der Phosphoreszenz genauere Angaben machen zu können, da die Spektraltermes des Chromions z. T. bekannt sind. Diese Erwartung hat sich auch erfüllt, worüber an anderer Stelle³⁾ noch genauer berichtet wird.

I. Untersuchtes Material.

Darstellung und allgemeine Leuchteigenschaften

1. Im Hempelofen geblühte Präparate

In erster Linie wurden Oxydphosphore (wegen der großen Beständigkeit des Cr_2O_3) dargestellt, deren Präparation nach den von

1) Marburger Dissertation I. Teil.

2) Zusammenfassende Darstellung aller bisherigen Ergebnisse: P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, *Handb. d. Exp. Phys.* 23. S. 425 u. f.; ferner P. Pringsheim, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz* 3. Aufl. S. 302. Berlin 1928.

3) O. Deutschbein, *Ztschr. f. Phys.* 77. S. 489. 1932.

F. Schmidt¹⁾ angegebenen Methoden erfolgte. Hitzeunbeständige Salze (Carbonate, Nitrate usw.) des betreffenden Grundmaterials wurden mit einigen Tropfen einer Chromsalzlösung von bekannter Konzentration versetzt, mit doppelt destilliertem Wasser zur besseren Durchmischung kurz aufgekocht und dann rasch eingedampft. Dann wurden die Präparate im Hempelofen über einem Luft-Leuchtgasgebläse etwa 15 Min. im Platintiegel bei etwa 1400°C geglüht. Meist wurde eine Chromkonzentration von 0,002 g Cr_2O_3 auf 1 g Grundmaterial verwendet, doch zeigten Präparate mit größerem oder kleinerem Chromgehalt keine Unterschiede in den Spektren. Von der Verwendung besonderer Schmelzmittel wurde abgesehen, um möglichst genau definierte Substanzen zu erhalten, auch wurde auf größte Reinheit des Grundmaterials und des Tiegels Wert gelegt.

Al_2O_3 . Erhitzt man ein unbeständiges Aluminiumsalz oder -hydroxyd mit einigen Tropfen einer Chromsalzlösung auf ziemlich hohe Temperaturen, so erhält man, wie schon oft untersucht, ein stark rot phosphoreszierendes, rosa gefärbtes Präparat, das das gleiche Emissionsspektrum wie der natürliche Rubin, Saphir und Korund besitzt. Durch die Untersuchungen V. M. Goldschmidts und seiner Mitarbeiter wurde festgestellt, daß das geglühte Al_2O_3 auch den gleichen Gitteraufbau wie die genannten natürlichen Mineralien hat, und zwar liegt die trigonale α -Modifikation des Al_2O_3 vor.

Zur Darstellung wurde die Faser-tonerde von Merck verwendet, die sehr gleichmäßig gefärbte Präparate ergab.

Außer in der α -Modifikation tritt das Al_2O_3 noch in zwei weiteren Formen auf, einer sehr instabilen hexagonalen β -Modifikation und einer beständigeren regulären γ -Modifikation. Während die β -Modifikation sehr schwer und nur bei Anwendung von mehreren Prozent einiger Schmelzmittel erhalten werden kann²⁾, läßt sich die γ -Modifikation leicht nach einem von F. Rinne³⁾ angegebenen Verfahren durch nicht zu starkes Glühen von Ammonalaun darstellen. Erhitzt man diesen jedoch über 1220°C, so tritt eine stark exotherme Reaktion ein, und es entsteht α - Al_2O_3 , Korund. Nach einer Bemerkung von Dr. Espig (ebenda) setzt ein Zusatz von 1 Proz. Chromoxyd den Umwandlungspunkt um etwa 60°C herab.

Um leuchtfähiges γ - Al_2O_3 darzustellen, wurde 1 g Ammonalaun mit 0,01 g Chromsalz bis zu einer Temperatur von 1100°C erhitzt. Es wurde so eine hellgelbgrüne, äußerst poröse Masse erhalten, die aber weder bei Lichterregung noch bei Erregung mit Kathodenstrahlen die charakteristische rote Chromphosphoreszenz zeigte. (Das auftretende, schwache bläuliche Leuchten scheint von Verunreinigungen des Ammonalauns herzurühren.)

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63**, S. 261. 1920.

2) G. A. Rankin u. H. E. Merwin, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, S. 568. 1916.

3) F. Rinne, Neues Jahrb. f. Mineral. usw. Beil. Band LVIII A. S. 43. 1928.

Wurde dagegen das Präparat auf etwa 1250°C erhitzt, so entstand dann eine rosagefärbte Substanz, eben $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die auch das Spektrum des Rubins emittierte.

Während also das Chromoxyd im $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ leuchtfähig eingelagert wird, ist dies im regulären $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nicht möglich. Wie die Verhältnisse beim $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegen, konnte leider nicht untersucht werden.

MgO. Zur Präparation wurde Magnesia usta (Kahlbaum) mit der Chromsalzlösung geglüht. Außerdem wurden einige Präparate in der Weise dargestellt, daß die Magnesia usta vor dem Glühen in einer Säure (HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4) gelöst wurde. Es zeigte sich nämlich, daß diese verschiedenen präparierten Substanzen gewisse Unterschiede in den Spektren zeigten (vgl. I, S. 726).

MgAl₂O₄. Auch eine Mischung von MgO und Al_2O_3 zeigt nach dem Glühen mit Chromzusatz eine rote Phosphoreszenz mit eigenem, charakteristischem Spektrum.¹⁾

Als Ausgangsmaterial wurde die Fasertonerde von Merck und Magnesia usta benutzt. Hierbei zeigte sich kein Unterschied in den Spektren, wenn die Magnesia usta direkt geglüht wurde, oder zuvor in einer Säure gelöst wurde. Ebenso ergaben sich keine Unterschiede in den Leuchteigenschaften, wenn die Präparation bei einer Glühtemperatur von weniger oder mehr als 1150°C erfolgte, so daß die Verbindung MgAl_2O_4 sowohl aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wie aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu entstehen scheint.

Andere Verbindungen. Ferner wurde versucht, das Chrom in gleicher Weise auch in andere Grundmaterialien leuchtfähig einzulagern. Speziell beim Samarium war es ja gelungen, etwa 50 verschiedene Grundmaterialien in ähnlicher Weise zu aktivieren.²⁾

Folgende Grundmaterialien wurden untersucht:

Oxyde: BeO , CaO , SrO , ZnO , CoO , NiO , CdO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 , TiO_2 , BeAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 .

Sulfate: SrSO_4 , BaSO_4 (dargestellt durch nicht zu starkes Glühen der mit reinster H_2SO_4 gefällten Sulfate).

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ durch mehrmaliges Abbrauchen der Fasertonerde mit reinster H_2SO_4 .

Fluoride: BeF_2 , AlF_3 (dargestellt durch mehrmaliges Abbrauchen von BeO bzw. Fasertonerde mit reiner Fluorwasserstoffsäure).

Silikate: Mg_2SiO_4 , Al_2SiO_5 (dargestellt durch Glühen der entsprechenden Mengen MgO bzw. Fasertonerde mit Kieselsäurehydrat).

Carbonat: BaCO_3 (durch schwaches Glühen von BaCO_3 , das mit reinstem Ammonkarbonat aus einer Nitratlösung gefällt war).

Von allen diesen Präparaten zeigten nur das BeAl_2O_4 und das ZnAl_2O_4 die starke rote Chromphosphoreszenz mit

1) Vgl. Handb. d. Exp. Phys. 23. S. 440. 1927.

2) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochem. 9. S. 737. 1930.

einem eigenen charakteristischen Spektrum. CaAl_2O_4 , AlF_3 , Al_2SiO_5 und Mg_2SiO_4 zeigten zwar auch ein schwaches rotes Leuchten, doch zeigte die spektrale Untersuchung des emittierten Lichtes, daß es sich hier nur um Spuren von freiem Al_2O_3 bzw. MgO handelte. Die anderen Substanzen gaben, auch bei Anwendung von Schmelzmitteln, keinerlei rote Phosphoreszenz. Es zeigt sich also auch hier die eigentümliche Sonderstellung des Chroms, worauf im zweiten Teil dieser Arbeit (vgl. II, S. 751) noch genauer eingegangen wird.

2. Im Verneuilschen Gebläse geschmolzene Präparate

Die durch Glühen im Hempelofen dargestellten Präparate sind mehr oder weniger schwach gefärbte Pulver, die für Absorptionsmessungen nicht geeignet sind. Um auch die Absorptionsspektren der leuchtfähigen Substanzen untersuchen zu können, wurde versucht, nach der zuerst von Verneuil¹⁾ angegebenen Methode durchsichtige Kristalle herzustellen.

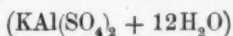
Leider konnten jedoch nur sehr kleine durchsichtige Kristalle erhalten werden, da es bei dem benutzten Ofen nicht möglich war, die Temperatur genügend konstant zu halten.

Freundlicherweise hatten aber die I.G.-Farbenindustrie A.-G., Werk Bitterfeld, sowie Wiedes Carbidwerk, Hrn. Tomaschek mehrere Exemplare von künstlichen Rubinen, Saphiren und Spinellen zur Verfügung gestellt, die ich für meine Absorptionsmessungen benutzen konnte. Es sei auch an dieser Stelle den beiden Firmen dafür bestens gedankt.

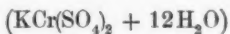
3. Auf kaltem Wege dargestellte Präparate

Schließlich wurde noch versucht, Phosphore auf kaltem Wege (sogenannte Wiedemannsche Phosphore) darzustellen, denn die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Chromalaune²⁾ und der Chromphosphore (vgl. II, S. 742 usf.) ließen diese Versuche aussichtsreich erscheinen.

Um das Chrom isomorph (vgl. II, S. 752) in das Grundmaterial einzulagern, wurden Kaliumaluminiumalaun



und Kaliumchromalaun



1) A. Verneuil, *Compt. rend.* **135.** S. 791. 1902, ebenda **151.** S. 131. 1910.

2) H. Sauer, *Ann. d. Phys.* **87.** S. 197. 1928.

in verschiedenen Konzentrationen in Wasser gelöst und dann zum Auskristallisieren gebracht. Kristallisationsdauer und -temperatur wurden weitgehend variiert, aber sämtliche Kristalle zeigen keine Spur von Leuchten, weder bei Licht-, noch bei Kathodenstrahlerregung.

4. *Natürliche Mineralien*

Zum Vergleich und zur Erweiterung des vorhandenen Materials wurden auch eine große Zahl von natürlichen Mineralien untersucht, die mir Prof. Weigel aus der Sammlung des hiesigen Mineralogischen Instituts freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte. Die Substanzen wurden mit Licht- und Kathodenstrahlen erregt und, soweit sie Phosphoreszenz zeigten, auch bei tiefen Temperaturen untersucht.

Untersucht wurden folgende Substanzen (in Klammern die Fundorte):

Rubin (Birma), (Ceylon); Saphir, blau (Ceylon); Spinell, rot (Ceylon); Spinell, blau (Brasilien); Zinkspinell (Falun, Schweden); Chrysoberyll (Ceylon); Alexandrit (unbekannt); Beryll (Brasilien), (Elba), (Ural), Smaragd (unbekannt), Disthen (Schweiz), Cyanit (Transvaal), Rhätizit (unbekannt), Andalusit (Brasilien), (Selrain) (Tirol), Sillimanit (Bodenmais), (Columbia), (Sääminki), (Sachsen); Fibrolith (Tilln), (Aschaffenburg); Topas (Schneckenstein, Sachsen), (Brasilien), (Ural); Pyrop (Böhmen); Olivin (England); Turmaline: rot, grün und gelb (Elba), (Brasilien); Amethyst (Nordkarolina); Rosenquarz (Alaska); Rhodochrom (Ural); Uwarowit (Transvaal), Fuchsit (unbekannt); Chrysopras (Ostindien); Zirkon (unbekannt); Kämmererit (Ural).

Von diesen zeigten die rote Chromphosphoreszenz nur:

Rubin; Saphir, schwach; roter Spinell; Alexandrit; Smaragd; Topas (Schneckenstein); Uwarowit, Disthen, Rhätizit, Cyanit, Andalusit (Selrain), vgl. jedoch II, S. 736.

II. *Untersuchung der Emission*

a) *Erregung*

Zur Untersuchung der Emission wurden die Phosphore mit sichtbarem Licht, UV-Licht und Kathodenstrahlen erregt, und zwar wurden die Spektren während der Erregung aufgenommen. Es zeigten sich in den Spektren keine Unterschiede für die verschiedenen Erregungsarten, wie etwa bei den Praseodymphosphoren.¹⁾ Es handelt sich demnach bei den

1) H. Evert, *Ann. d. Phys.* **12.** S. 107, 137. 1932.

Chromphosphore in allen Spektren nur um eine Bande im Lenardschen Sinne, was sich auch aus der Analyse der Spektren ergibt.¹⁾

1. *Lichterregung*

Zur Erregung der Phosphore mit Licht wurde eine ähnliche Apparatur benutzt, wie sie Tomaschek²⁾ beschreibt. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die mit verkupferten Kohlen bei einem Strom von etwa 30 Amp. gebrannt wurde. Das Licht durchsetzte einen Absorptionstrog³⁾ aus UV-Glas, der angesäuerte CuSO_4 -Lösung enthielt, und wurde dann durch einen Quarzkondensor auf dem Phosphor konzentriert. Für die Untersuchung des langwelligen Teiles des Emissionsspektrums ($\lambda > 6800 \text{ \AA}$) absorbierte die Kupfersulfatlösung genügend; zur Aufnahme des kürzerwelligen Teiles wurde noch ein VUV-Filter von Schott vor den Phosphor gegeben. Zur besseren Temperaturkonstanz wurde der Phosphor bei Zimmertemperatur in ein mit Wasser gefülltes Quarzdewargefäß gebracht, für Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (bis -195°C) wurde das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Der Phosphor wurde direkt in die Flüssigkeit getaucht; es zeigte sich nämlich, daß der verwendete flüssige Stickstoff keine störenden Absorptionsbanden in dem zu untersuchenden Spektralbereich besaß.

2. *Erregung mit Kathodenstrahlen*

Zur Erregung der pulvrigen Phosphore, wie sie im Hempelofen erhalten werden, wurden vorwiegend Kathodenstrahlen benutzt. Um diese Phosphore auch bei tiefen Temperaturen untersuchen zu können, wurde eine besonders konstruierte Kathodenstrahlröhre verwendet, deren hier beschriebene Form sich allmählich nach den Erfahrungen im hiesigen Institut herausgebildet hat.

Sie unterscheidet sich von den sonst üblichen Röhren besonders durch die Form der Anode *A* (Fig. 1a). Diese besteht im wesentlichen aus einem unten verschlossenen Kupferzylinder, an den sich oben ein Neusilberrohr *N* anschließt. In den unteren Teil des Zylinders sind horizontale Rillen *R* eingedreht, in die der Phosphor verrieben wird. Es können so 8 Phosphore nebeneinander auf den Zylinder gebracht werden, die durch Drehen des Messingschliffes *M* nacheinander den Kathodenstrahlen ausgesetzt und untersucht werden können, ohne daß die Röhre neu evakuiert werden muß. *K* ist eine Oxydkathode. Der Heizstrom betrug 3,5 Amp., die Hochspannung 30 kV; sie wurde durch Transformierung von niedergespanntem Wechselstrom erzeugt. Durch einen Glimmlichtgleichrichter wurde die Hochspannung roh gleichgerichtet, um die bei eventueller Gasentladung auftretenden Kanalstrahlen nicht auf den Phosphor fallen zu lassen.

Zur Untersuchung bei tiefer Temperatur wird der Zylinder mit flüssiger Luft bzw. flüssigem Stickstoff gefüllt. Zum Einfüllen wurde

1) O. Deutschbein, *Ztschr. f. Phys.* **77**, S. 489. 1932.

2) R. Tomaschek, *Ann. d. Phys.* **84**, S. 329. 1927.

3) Für ganz genaue Messungen wurde ein 16 cm langer Absorptionstrog, der mit einer fast gesättigten CuSO_4 -Lösung gefüllt war, in den Strahlengang geschaltet, um jede Erwärmung des Phosphors durch einfallende Wärmestrahlung zu verhindern.

ein besonderer Trichter (Fig. 1b) benutzt, dessen eigentliches Trichterrohr von einem weiteren umgeben ist, das einen seitlichen Ansatz *A*

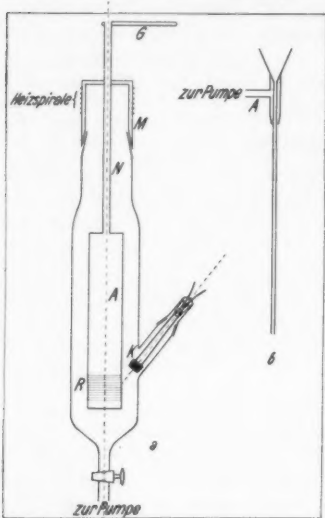


Fig. 1. Röhre zur Kathodenstrahl-Erregung von Phosphoren bei tiefen Temperaturen

besitzt. Durch diesen wird das beim Verdampfen entstehende Gas abgesaugt. Solange der Zylinder noch nicht genügend abgekühlt ist, verdampft nämlich jeder Tropfen der flüssigen Luft sofort zum 1000fachen Volumen Gas, das die nachfolgende flüssige Luft wieder heraustreiben würde. Hat der Zylinder einmal die Temperatur der flüssigen Luft angenommen, so kann man diese wie eine gewöhnliche Flüssigkeit nachfüllen, da nur noch geringe Mengen verdampfen. Um den Messingriff auf Zimmertemperatur zu halten wurde er mit einer Heizspirale umwickelt, die mit einer Leistung von etwa 6 Watt geheizt wurde.

Allgemein ist die Phosphoreszenz bei Kathodenstrahlerregung bedeutend intensiver, doch ist die Temperatur der Phosphore nicht so genau definiert wie bei der Lichterregung, wo sich der Phosphor direkt im Temperaturbad befindet.

b) Aufnahme der Spektren

1. Benutzte Spektrographen

Zur spektrographischen Untersuchung des emittierten Lichtes wurde ein 3-Prismenspektrograph von Steinheil benutzt, dessen Dispersion bei einer Brennweite von 650 mm 50 ÅE/mm bei 7000 ÅE beträgt.

2. Plattenmaterial und Entwickler

Da die Spektren der Chromphosphore durchweg im roten und infraroten Spektralbereich liegen, mußten zu ihrer Aufnahme besonders sensibilisierte Platten benutzt werden. Wegen der schmalen Sensibilisierungsbereiche der benutzten Farbstoffe mußte jedes Spektrum mit 3 verschiedenen sensibilisierten Platten aufgenommen werden. Zuerst wurden die Platten durch Baden in Pinachromblau, Dicyanin A und Allocyanin (sämtlich von Agfa) sensibilisiert, doch zeigte es sich, daß die jetzt im Handel erhältlichen Platten ¹⁾ stärker und gleichmäßiger empfindlich sind.

1) Die I. G. Farbenindustrie, Abt. Agfa hatte mir eine große Zahl verschieden sensibilisierter Agfa-Platten zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr meinen besten Dank sage.

Für das kürzerwellige Gebiet bis etwa 6800 ÅE wurden die panchromatischen Platten von Ilford (soft gradation) verwendet, die sich durch eine relativ gleichmäßige Empfindlichkeit auszeichnen. Für das Gebiet 6800–7800 ÅE ist die Agfa-Rapid 730 und für noch langwelligere Strahlung (bis etwa 9000 Å) die Agfa-Rapid 810 sehr geeignet. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurden die Platten vor dem Gebrauch 1 Min. in einer 1 prozentigen Ammoniaklösung gebadet und dann im Ventilatorluftstrom schnell getrocknet.

Entwickelt wurde mit dem Agfa-Glycin-Standentwickler, der auch die schwächeren Linien klar herausarbeitete.

Besonders klare Aufnahmen erhält man mit der Platte Agfa-hart 730 in Verbindung mit dem Perutzfeinkorn- und Ausgleichsentwickler. Allerdings benötigt diese Platte längere (etwa vierfache) Belichtungszeiten.

3. Vergleichsspektren und Auswertung der Aufnahmen

Als Vergleichsspektrum dienten Neonlinien, die direkt auf das Phosphoreszenzspektrum (jedoch mit geringerer Spalthöhe) aufgenommen wurden. Sie dienten auch gleichzeitig in der bekannten Weise¹⁾ zur Bestimmung der Konstanten der Hartmannschen Dispersionsformel

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{n - n_0}$$

und zwar wurden diese für verschiedene Spektralbereiche bestimmt. Nach dieser Formel wurden für je 0,1 mm Plattenabstand die zugehörigen λ -Werte bestimmt und diese nach der Kayser'schen Tabelle²⁾ in Wellenzahlen umgerechnet; zwischen diesen ν -Werten wurde dann linear interpoliert.

Es zeigt sich nämlich, daß es allgemein zur Auswertung von Prismenspektrogrammen vorteilhafter ist, für Eichkurven und Eichtabellen die Wellenzahlen an Stelle der Wellenlängen zu benutzen, da das Krümmungsmaß (bei sonst gleichen Größenverhältnissen) der ν -Kurve viel kleiner ist als das der λ -Kurve. Fig. 2 zeigt die Eichkurven des benutzten Steinheilspektrographen. Man

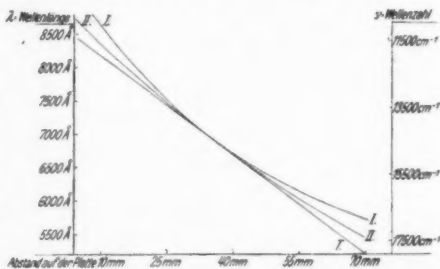


Fig. 2. I: $\lambda = f_1(n)$; II: $\nu = f_2(n)$;

T: Tangente; $\lambda = \frac{1}{\nu}$

1) Handb. d. Exp. Physik 21. S. 360. 1927.

2) H. Kayser, Tabelle d. Schwingungszahlen, Leipzig 1925.

sieht, daß Kurve II (ν -Werte) viel schwächer gekrümmt ist als die Kurve I (λ -Werte). Entsprechend ist der Interpolationsfehler bei der Auswertung geringer. Im vorliegenden Falle war der maximale Fehler bei Benutzung der Eich-tabelle $\delta \nu = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ und somit geringer als der Meßfehler bei der Ausmessung der Spektren. Die Aufnahmen wurden unter einem Zeisskomparator ausgemessen. Jedes Spektrum war mehrfach aufgenommen (mit verschiedenen sensibilisierten Platten und verschiedenen Belichtungszeiten) und wurde je 5—7 mal ausgemessen. Bei den schärfsten Linien wurde so eine Genauigkeit von etwa $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ erreicht.

c) Beschreibung der Spektren

1. Allgemeines

Wie die Fig. 3, 4 und 6 zeigen, besitzen alle Spektren im wesentlichen den gleichen Charakter. Bei Zimmertemperatur ($+ 20^\circ \text{C}$) tritt in der Mitte der Spektren ein sehr starkes, jedoch nicht immer aufgelöstes „Hauptdublett“ auf, das auf beiden Seiten weitgehend symmetrisch von schwächeren und bedeutend verwascheneren „Banden“ umgeben ist. Besonders die Spektren der regulär kristallisierenden Substanzen zeichnen sich durch große Symmetrie aus, doch ist bei ihnen der Dublett-Abstand so gering, daß die Hauptlinien bei Z.-T. nicht getrennt erscheinen. Außerdem treten in den meisten Spektren noch schwache, aber trotzdem scharfe Linien auf, die auf der langwelligen Seite der Hauptlinien liegen, und die wir im folgenden als „Nebenlinien“ bezeichnen wollen. Die Phosphoreszenzspektren des Chloms bestehen also im allgemeinen aus Hauptlinien, Nebenlinien und Banden.

Es zeigt sich ein enger Zusammenhang zwischen dem Molekülbau des betreffenden Grundmaterials und seinem Phosphoreszenzspektrum. Die einfach gebauten Substanzen zeigen auch die einfachsten Spektren, während die komplizierter gebauten Grundmaterialien auch viel kompliziertere und verwaschener Spektren geben.

Bei tiefen Temp. ($- 195^\circ \text{C}$) sind alle Spektren um etwa 20 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben. Die Hauptlinien erscheinen bedeutend schmaler und lassen jetzt auch bei MgAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 deutlich den Dublettcharakter erkennen. In den meisten Spektren ist der Dublett-Abstand bei $- 195^\circ \text{C}$ geringer, doch sind auch Ausnahmen zu beobachten. Allerdings dürfte die Abweichung beim Disthen auf einen Schrump-

fungseffekt¹⁾ an den bei Zimmertemperatur sehr verwachsenen Dubletts zurückzuführen sein, während beim Topas die Aufspaltung des Hauptdubletts in je drei Komponenten bei -195°C der Grund für die Abweichung sein dürfte.

Auch die Nebenlinien sind bei tiefen Temperaturen schärfer und treten so besser aus dem — fast immer vorhandenen — kontinuierlichen Untergrund hervor. Außerdem sind bei -195°C einige neue Nebenlinien mit ziemlicher Intensität zu beobachten, die bei Zimmertemperatur nicht sichtbar waren.

Die größten Veränderungen zeigen jedoch die Banden. Auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinien haben sie ihre Intensität fast vollkommen verloren, während die auf der langwelligen Seite liegenden eine deutliche Feinstruktur erkennen lassen und im allgemeinen mehr hervortreten.

In den Zeichnungen ist der Unterschied zwischen Hauptlinien, Nebenlinien und Banden deutlich erkennbar, und in den Tabellen sind außer den geschätzten Intensitäten²⁾ auch die Halbwertsbreiten angegeben. Natürlich hängt die Halbwertsbreite stark von der Belichtungszeit ab, doch können die angegebenen Werte trotzdem ein ungefähres Bild von der Breite der betreffenden Linien und Banden geben.

Die Intensitätsunterschiede innerhalb eines Spektrums sind zum Teil ziemlich beträchtlich. Eine okulare Messung unter Verwendung von geeichten Lifa-Graufiltern ergab, daß die Intensität der stärksten Nebenlinien des Al_2O_3 bei Zimmertemperatur nur 0,02 der Hauptlinien beträgt. Auch Versuche mit verschiedenen Belichtungszeiten bei sonst gleichen Bedingungen ergaben den gleichen Wert. Die Intensität der stärksten Banden beträgt etwa 0,005, die der schwächsten gemessenen Nebenlinien und Banden (Intensität 0) nur 0,00003 der Intensität der Hauptlinien.

Da derartige Intensitätsunterschiede photographisch nur sehr schlecht wiedergegeben werden können, wurde von einer photographischen Wiedergabe der Spektren abgesehen, zumal auch die schmalen Empfindlichkeitsbereiche der Platten eine falsche Intensitätsverteilung vortäuschen würden.

1) Damit bezeichnet man die Tatsache, daß bei zwei nahe benachbarten Gaußschen Fehlerkurven (allgemeine Form der Spektrallinien) der Abstand der Maxima der Summationskurve kleiner ist als der wahre Abstand der Maxima.

2) Die Intensitätsangaben in den Tabellen und Zeichnungen sind nur ein qualitatives Maß der Intensität, und zwar bedeutet Int 10 nicht 10 fache Intensität von Int. 1, sondern nur $\text{Int } 1 < \text{Int } 2 < \text{Int } 3$ usw. Einen Anhaltspunkt für die Größenordnung geben die oben mitgeteilten Absolutwerte.

2. $\alpha - Al_2O_3$ (trigonal)

Das Phosphoreszenzspektrum des Chrms im α -Al₂O₃ zeigt Fig. 3a, c sowie Tab. 1. Man erkennt deutlich den Aufbau aus Hauptlinien, Nebenlinien und Banden. Obwohl das Spektrum schon früher beschrieben wurde, wurde es im Vorliegenden noch einmal untersucht, um die teilweise widersprechenden früheren Angaben zu prüfen und um auch den

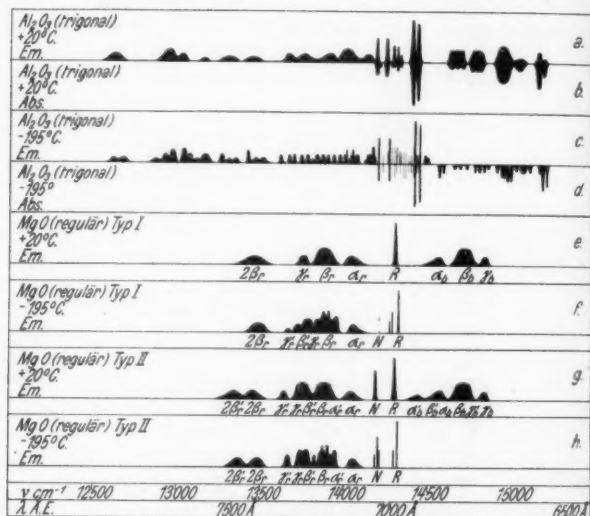


Fig. 3. Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren des Chroms
im Al_2O_3 und MgO

ultraroten Teil zu erforschen, der früher nicht beobachtbar war. Außerdem wurden bei -195°C einige feinere Linien neu gefunden.

Die Lage der Hauptlinien wurde besonders genau bestimmt, da die Angaben früherer Messungen stark voneinander abweichen. Um eine genau definierte Temperatur zu haben, wurden die Phosphore direkt im Temperaturbad und nur mit schwachem Licht erregt, dessen langwellige Strahlung durch ein starkes Kupfersulfatfilter (S. 717) absorbiert wurde.

Untersucht wurden: künstlicher Rubin (Wiede), natürlicher Rubin (Birma) und ein im Hempelofen dargestelltes Präparat. Bei Zimmertemperatur zeigten sich innerhalb der Fehlergrenze keine Unterschiede bei diesen verschiedenen Sub-

stanzen. Tab. 2 zeigt die gefundenen Werte im Vergleich mit den früheren Angaben.

Tabelle 1
Künstlicher Rubin. Emission

+ 20° C				- 195° C			
ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite cm ⁻¹	ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite cm ⁻¹
15187	6583	1	30 } ¹⁾				
15158	6595	3	40 }				
15040	6647	1	50				
14939	6692	4	80				
14784	6762	3	70				
14658	6820	3	100 ²⁾				
				14493,4	6897,8	1	4 } ³⁾
				14477,3	6905,5	2	4 }
14431,4	6927,4	9	16 ⁴⁾	14447,1	6919,9	9	3 ⁵⁾
				14440,0	6923,3	2	3
				14431,4	6927,4	2	3
				14425,6	6930,2	2	3
14400,5	6942,3	10	19 ⁴⁾	14417,9	6933,9	10	4 ⁴⁾
				14410,9	6937,3	4	3
				14396,9	6944,0	2	3 } ⁶⁾
				14390,9	6946,9	2	3 }
				14381,0	6951,7	0	3
				14375,1 ⁶⁾	6954,6	1	3
				14359,2	6962,3	3	3
14329	6977	2	18 } ³⁾	14344,4	6969,4	3	3
				14330,5	6976,2	1	3
14311	6986	4	18 }	14327,5	6977,7	2	3 } ⁷⁾
				14324,6	6979,1	2	3 }
				14306,7	6987,8	4	3 } ³⁾
14289	6996	4	18	14303,5	6989,4	4	3 }
				14292,2	6994,9	3	3
				14278,2	7001,8	4	3
14247	7017	6	18	14263,4	7009,0	6	3
				14256,2	7012,5	2	3
				14222,3 ⁷⁾	7029,3	1	5
14183	7049	6	18	14198,7	7041,0	6	3
				14168,9	7055,8	0	4
14136	7072	2	60	14164,1	7058,2	3	5
				14145,6	7067,4	1	10
				14129,0	7075,7	1	10
				14116	7082	0	8
				14070,3	7105,2	1	7 } ³⁾
				14059,8	7110,5	1	7 }
				14041,0	7120,0	3	8

1) Verwaschenes Dublett.

2) Triplet.

3) Dublett

4) Hauptlinie R_1 .5) Hauptlinie R_2 .

6) 14377,0 beim natürlichen Rubin.

7) 14232,4 beim natürlichen Rubin.

Tabelle 1 (Fortsetzung)
Künstlicher Rubin. Emission

+ 20° C				- 195° C			
ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite cm ⁻¹	ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite cm ⁻¹
14006	7138	3	60	14032,7	7124,3	2	8
				14018,2	7131,6	1	8
				14002,6	7139,6	3	8
				13990,2	7145,9	2	8
				13960,0	7161,3	2	12
13908	7188	2	80	13927,5	7178,1	2	9
				13893	7196	2	10
				13863	7211	2	10
				13825	7231	2	10
				13799	7245	1	10
				13770	7260	2	14
				13735	7279	2	14
13740	7276	2	60	13689	7303	2	12
13652	7323	2	60	13661	7318	2	14
				13609	7346	2	14
13440	7438	1	100	13503	7404	1	20
				13458	7428	1	20
				13415	7452	3	10
				13340	7494	1	18
13300	7517	1	100	13304	7514	1	18
13150	7603	1	40	13262	7538	2	18
				13163	7595	2	50
				13108	7627	1	20
				13070	7649	1	18
13026	7675	2	40	13036	7669	3	18
12944	7723	3	100	12968	7709	3	15
				12918	7739	2	20
				12866	7770	1	40
				12670	7890	1	60
12620	7921	2	100	12613	7926	1	60

Tabelle 2
Natürlicher, künstlicher Rubin, geglähtes Al₂O₃

Beobachter	Du Bois u. Elias ¹⁾	Mendenhall u. Wood ²⁾	Gibson ³⁾	Deutschbein
R ₁ λ in ÅE	6941	6946	6943	6942,3
R ₂ λ in ÅE	6926	6932	6928	6927,4
Temperatur	+ 18° C	+ 23° C	+ 20° C	+ 20° C

1) H. Du Bois u. G. J. Elias, Ann. d. Phys. **35**, S. 620. 1911.2) C. E. Mendenhall u. R. W. Wood, Phil. Mag. **30**, S. 316. 1915.3) K. S. Gibson, Phys. Rev. **8**, S. 38. 1916; in Absorption untersucht.

Der Fehler beträgt bei diesen etwa 10 ÅE breiten Linien etwa 0,5 ÅE.

Bei tiefen Temperaturen sind die Abweichungen wegen der größeren Linienschärfe geringer, wie Tab. 3 zeigt:

Tabelle 3
Künstlicher Rubin

Beobachter	Du Bois u. Elias ¹⁾	Mendenhall u. Wood ²⁾	Gibson ³⁾	Deutschbein
$R_1 \lambda$ in ÅE	6932	6934	6934	6933,9
$R_2 \lambda$ in ÅE	6918	6920	6919	6919,9
Temperatur	- 190° C	- 180° C	- 180° C	- 195° C

Entsprechend der geringeren Breite (etwa 2 ÅE) ist der Beobachtungsfehler hier nur etwa 0,2 ÅE.

Bei - 195° C liegen die Linien des natürlichen Rubins um etwa 0,35 ÅE nach kürzeren Wellen gegen die des künstlichen Rubins verschoben. Ob dieser Unterschied tatsächlich reell ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Einen genau meßbaren Unterschied zeigten lediglich die Linien $r = 14375,1$ und $14222,3 \text{ cm}^{-1}$ des künstlichen Rubins, deren Lage beim natürlichen bei $14377,0$ bzw. $14232,4$ gefunden wurde. Das geglühte Al_2O_3 zeigte die Linien an der gleichen Stelle wie der natürliche Rubin.

Der Grund für diese Unterschiede dürften die verschiedenen Herstellungsbedingungen (vgl. MgO) sein, wobei auch Unterschiede in der Chromkonzentration und Verunreinigungen des Grundmaterials eine Rolle spielen können.

Interessant ist noch bei tiefen Temperaturen eine Reihe von nahezu äquidistanten schmalen Banden bei etwa 14000 cm^{-1} , die annähernd gleiche Intensität und Breite besitzen und die stark an die von Sauer ⁴⁾ im Absorptionsspektrum des Chromalauns gefundenen äquidistanten Linien erinnern.

3. MgO (regulär)

Wesentlich einfacher ist das Spektrum des Chroms im MgO (Fig. 3e—h, Tabellen 4 und 5), was wohl mit dessen einfacher regulärer Struktur zusammenhängt. Im wesentlichen besteht das Spektrum bei Zimmertemperatur nur aus einer

1) H. Du Bois u. G. J. Elias, a. a. O.

2) C. E. Mendenhall u. R. W. Wood, a. a. O.

3) K. S. Gibson, a. a. O.

4) Vgl. a. a. O.

Tabelle 4
MgO, Typ I. Emission¹⁾

+ 20° C					- 195° C				
ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite (cm ⁻¹)	Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite (cm ⁻¹)	Bem.
14835	6739	2	40	γ_b					
14716	6793	4	60	β_b					
14558	6867	2	50	α_b					
14300	6991	10	12	R	14320,3	6981,2	10	5	R
					14286,9	6997,5	5	5	N
					14268,9	7006,3	3	5	N
					14204,5	7038,1	4	5	N
14030	7126	2	50	α_r	14050	7115	2	55	α_r
13875	7205	4	130	β_r	13948—	7168—	3	125	β_r
					13823	7232			
					13901	7192	5	9	
					13886	7200	4	9	
					13875	7205	5	9	
13753	7269	2	40	γ_r	13780	7255	3	38	γ_r
					13725	7284	2	45 ²⁾	β_r'
					13667	7315	1	40	γ_r'
13450	7433	2	120	2 β_r	13484	7414	3	100	2 β_r

Hauptlinie R, die vollkommen symmetrisch von drei Bandenpaaren (α_r, α_b ; β_r, β_b ; γ_r, γ_b) umgeben ist. Außerdem tritt noch eine schwache Bande 2 β_r auf, die den doppelten Frequenzabstand von der Hauptlinie wie β_r besitzt.

Wie schon erwähnt (S. 714), zeigen jedoch die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten Präparate einige Verschiedenheit in den Spektren.

Die Präparate, bei denen Magnesia usta direkt oder nach vorheriger Lösung in HNO₃ gegläht wurde, zeigen den Typ I, während die in HCl, HBr oder H₂SO₄ gelöste Magnesia usta nach dem Glühen den Typ II ergibt.

Bei Zimmertemperatur unterscheiden sich beide Typen nur durch das Auftreten einer ziemlich starken Nebenlinie im Typ II, die von einem Bandensystem (α', β', γ'), ähnlich wie es bei der Hauptlinie der Fall ist, umgeben ist. Entsprechend der geringeren Intensität von N ist auch das zugehörige Bandensystem (α', β', γ') schwächer.

Bei tiefer Temperatur liegen beide Spektren um etwa 20 cm⁻¹ nach kürzeren Wellen verschoben. Im Typ I tritt

1) Griechische Buchstaben: Banden; R=Hauptlinie; N=Nebenlinie.
2) Schatten.

Tabelle 5
MgO, Typ II. Emission ¹⁾

+ 20° C					- 195° C				
ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite (cm ⁻¹)	Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (ÅE)	Inten- sität	Breite (cm ⁻¹)	Bem.
14835	6739	2	40	γ_b					
14716	6793	4	60	β_b, γ_b'					
14570	6862	2	50	α_b, β_b'					
14430	6928	1	50	α_b					
14300	6991	10	12	R	14319,9	6981,4	10	5	R
					14297,8	6992,1	4	5	N
					14263 ²⁾	7009	1	5	N
					14209,0	7035,9	3	5	N
14186	7047	7	15	N	14204,8	7037,9	7	5	N
					14184,7	7047,9	2	5	N
14030	7126	2	50	α_r	14050	7115	2	55	α_r
13875	7205	4	120	β_r, α_r'	13948÷	7168÷	3	100	β_r, α_r'
					13850	7218			
					13901	7192	5	9	
					13886	7200	4	9	
					13875	7205	5	9	
					13828	7230	3	15	
13758	7266	4	60	γ_r, β_r'	13761	7265	5	25 ³⁾	γ_r, β_r'
13640	7329	2	45	γ_r	13668	7314	3	40	γ_r'
13450	7433	2	120	$2\beta_r$	13485	7414	2	100	$2\beta_r$
13340	7494	2	120	$2\beta_r'$	13366	7480	2	100	$2\beta_r'$

jetzt auch schwach die Nebenlinie N auf, aber die Verschiedenheit der übrigen Nebenlinien zeigt, daß es sich tatsächlich um zwei verschiedene Typen handelt, bei denen nicht nur einzelne Linien mit verschiedener Intensität auftreten. Auch im Typ I ist jetzt N von dem gleichen — allerdings viel schwächeren — Bandensystem (α' , β' , γ') umgeben.

Die Banden auf der kürzerwelligen Seite haben ihre Intensität vollkommen verloren, und die Banden auf der langwelligen Seite zeigen keine wesentlichen Unterschiede in beiden Spektren. Lediglich die Bande β_r , die auch eine Feinstruktur erkennen läßt, ist in beiden Spektren etwas verschieden, was wahrscheinlich mit der Verschiedenheit der Nebenlinien zusammenhängt.

Die Frage nach dem Grund des Auftretens der beiden Typen ist nicht ganz leicht zu beantworten. Die Annahme, daß es sich um unzersetzte MgSO₄- bzw. MgCl₂- oder MgBr₂-

- 1) Vgl. Anm. 1 auf der vorigen Seite.
- 2) Nur bei MgO aus Chlorid beobachtet.
- 3) Dublett?

Komplexe handelt, die die Nebenlinien emittieren, scheint deshalb ausgeschlossen, weil MgSO_4 , MgCl_2 und MgBr_2 selbst nicht mit Chrom phosphoreszenzfähig sind, und weil die geglähten Präparate keine oder nur geringste Spuren von SO_4 -Ionen (bzw. Cl^- und Br^-) enthielten, wie eine chemische Analyse ergab. Auch ist es sehr unwahrscheinlich, daß so verschiedenartigen Grundmaterialien wie MgSO_4 und MgCl_2 (bzw. MgBr_2) das gleiche Phosphoreszenzspektrum geben sollten, wie dies tatsächlich beobachtet ist.

Eine Verschiedenheit in der Kristallstruktur des Grundmaterials ist ebenfalls nicht vorhanden, da Debye-Scherrer-Aufnahmen der verschiedenen präparierten MgO -Phosphore alle das gleiche Diagramm des kubischen MgO -Gitters zeigten. Die Gleichheit der Bandensysteme spricht ebenfalls dafür, daß es sich um das gleiche Kristallgitter handelt, da, wie genauer in einer anderen Arbeit¹⁾ gezeigt wird, die Banden als Ergebnis der Überlagerung von Kristallgitter- und Molekülschwingungen mit einem Elektronensprung zu deuten sind.

Die Erklärung hierfür scheint darin zu liegen, daß es sich bei beiden Typen um dasselbe Grundmaterial handelt (reguläres MgO), daß aber der Leuchtstoff, das Chrom, in verschiedener Weise eingelagert ist und so die verschiedenen Spektren hervorruft; die Art der Einlagerung hängt dann in erster Linie von der Zersetzungstemperatur des betreffenden Mg -Salzes ab. So erklärt es sich, daß das leicht zersetzliche $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ das gleiche Spektrum wie ungelöstes MgO liefert, während die schwerer zersetzlichen Salze wie Sulfat, Chlorid und Bromid alle ein anderes, aber unter sich gleiches Spektrum geben.

Im II. Teil werden die Phosphoreszenzspektren komplizierterer Verbindungen sowie die Absorptionsspektren behandelt. Außerdem werden die Bedingungen für das Auftreten der Chromphosphoreszenz und eine kurze Deutung der Spektren angegeben.

1) O. Deutschbein, *Ztschr. f. Phys.* **77**. Abschn. IIIb. 1932.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1932.

(II. Teil folgt.)

(Eingegangen 27. Mai 1932)

des
nich
hte
bzw
rgal
rtig
das
tat

und
rer
alle
Die
3 e
r in
onin
gen

sich
ires
mer
ror-
von
So
che
rer
ein

pli-
be-
ten
ren